

1902.

№ 10.

# ANNALEN DER PHYSIK.

HERAUSGEBET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. OREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 9. HEFT 2.

DIE GANZE REIHE 314. BANDES 2. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,  
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT EINER TAFEL.



LEIPZIG, 1902.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 38 M.*

*(Ausgegeben am 15. September 1902.)*

# Inhalt.

	Seite
1. G. Tammann. Das Zustandsdiagramm des Phenols . . . . .	249
2. L. Austin und H. Starke. Ueber die Reflexion der Kathodenstrahlen und eine damit verbundene neue Erscheinung secundärer Emission . . . . .	271
3. P. Drude. Zur Construction von Tesla-Transformatoren. Schwingungsdauer und Selbstinduction von Drahtspulen . . . . .	293
4. Joh. Mathieu. Ueber die Capillarität der Lösungen . . . . .	340
5. W. Voigt. Beiträge zur Aufklärung der Eigenschaften pleochroitischer Krystalle . . . . .	367
6. A. Einstein. Kinetische Theorie des Wärmegleichgewichtes und des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik . . . . .	417
7. F. von Lerch. Oberflächenspannung und Doppelschichte an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel . . . . .	434
8. Ernst Lecher. Beeinflussung des elektrischen Funkens durch Elektrisirung . . . . .	442
9. Mathias Cantor. Ueber den Einfluss von Becquerelstrahlen und elektrostatischen Feldern auf die Funkenentladung . . . . .	452
10. H. Dieselhorst. Ueber ballistische Galvanometer mit beweglicher Spule . . . . .	458
11. A. Brand. Ueber die elektromotorische Kraft des Ozons . . . . .	468
12. W. Gallenkamp. Eine neue Bestimmung von Capillaritätsconstanten mit Adhäsionsplatten . . . . .	475
13. A. Slaby. Bemerkung zu einem Aufsatze des Hrn. Braun „Ueber die Erregung stehender elektrischer Drahtwellen durch Condensatoren“ . . . . .	495
14. A. H. Bucherer. Berichtigung . . . . .	496

Manuscripte sind an den Herausgeber, Professor Dr. P. Drude, zu senden. Seine Adresse ist Glessen, Nahrungsberg 8.

Es wird gebeten, die Manuscripte druckfertig einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuscriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Citate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuscriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl anzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muss dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mittheilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaction und Verlagsbuchhandlung gestattet.



ei  
in  
Se  
lu  
U  
vo  
K  
nu  
kl  
di  
éq  
po

Pl  
ei  
lu

ho  
sta  
Sc  
sin  
dr  
da

p.

## ANNALEN DER PHYSIK.

## VIERTE FOLGE. BAND 9.

1. *Das Zustandsdiagramm des Phenols;*  
*von G. Tammann.*

Das Zustandsdiagramm des Phenols zeichnet sich durch eine Umwandlungcurve aus, auf der die Umwandlungswärme in der Nähe des Schnittpunktes dieser Curve mit den beiden Schmelzcurven sehr klein wird. Es hat also diese Umwandlungcurve in dieser Beziehung grosse Aehnlichkeit mit den Umwandlungscuren der Eisarten. Bei tieferen Temperaturen von  $20^{\circ}$  an treten aber bei der Umwandlung der beiden Krystallarten des Phenols neue, bisher nicht studirte Erscheinungen auf, die eine Reihe von wichtigen Umwandlungen aufklären. Diese bisher unbekannten Erscheinungen illustriren die Fruchtbarkeit der Theorie der Pseudogleichgewichte „faux équilibres“ des Hrn. Duhem<sup>1)</sup> auch für die Umwandlungen polymorpher Krystallarten.

Nach einer Beschreibung des Zustandsdiagrammes des Phenols wird auf diese Verhältnisse zurückgekommen und auf einige geologische Anwendungen der Lehre von den Umwandlungen „fester“ Stoffe hingewiesen werden.

**Die Schmelzcurven chemisch nicht homogener Stoffe.**

Bei der Feststellung der Schmelzcurven chemisch nicht homogener Stoffe hat man zu berücksichtigen, dass bei constantem Druck die Temperatur, bei der die Krystallisation der Schmelze vor sich geht, mit zunehmender Menge der Krystalle sinkt, und dass bei constant erhaltener Temperatur der Schmelzdruck mit zunehmender Menge des Krystallisirten steigt. Ist das zu untersuchende Präparat chemisch nicht genügend

1) P. Duhem, *Traité élémentaire de mécanique chimique* 1. p. 219—292. 1897.

homogen, so hat man es nicht mit *einer* Schmelzcurve, sondern mit einer Schaar derselben zu thun, von denen jede sich auf eine bestimmte Verteilung der Gesamtmenge des Stoffes in beiden Phasen bezieht. Würde man, nicht achtend auf die Menge des Geschmolzenen, Punkte verschiedener Curven einer solchen Schaar als die *einer* Schmelzcurve ansehen, so würde man zu ganz falschen Ansichten über die Gestalt einer der wahren Schmelzcurven, die sich z. B. auf eine gleiche Verteilung des Stoffes zwischen beiden Phasen bezieht, kommen. Handelspräparate besitzen häufig ein Krystallisationsintervall von  $2-4^{\circ}$ , was einem Schmelzdruckintervall von  $100-400$  kg pro 1 qcm entspricht.

Die Abhängigkeit des Schmelzdruckes von der Menge des Geschmolzenen bei constanter Temperatur ist ein viel empfindlicheres Kriterium für die chemische Homogenität eines Präparates als die Abhängigkeit der Krystallisationstemperatur von der Menge des Geschmolzenen bei constantem Druck. Um bei der Bestimmung dieser Abhängigkeit sich nicht nur auf eine ungefähre Schätzung der Menge der Schmelze zu beschränken, die bei kleineren Mengen, bei denen die Abhängigkeit eine besonders grosse ist, vollständig versagt, müsste man zugleich mit der Temperatur auch noch die Volumenänderung bei der Krystallisation beobachten, um aus dieser die Menge des Geschmolzenen ableiten zu können.

Empfindlicher als dieses Verfahren ist das der Bestimmung des Schmelzdruckes, bei wechselnder Menge des Geschmolzenen und constanter Temperatur. Sind die Coordinaten der Schmelzcurve des chemisch homogenen Stoffes bekannt, so tritt bei einem unreinen Präparat nach Druckerniedrigung ein stärkeres Zurücksteigen des Druckes, verursacht durch Schmelzdilatation, ein, als sonst nach einer Druckerniedrigung im Zustandsfelde des Krystallisirten, noch bevor der Druck unter dem bekannten Schmelzdruck erniedrigt worden ist.

Sind die Coordinaten in der Schmelzcurve unbekannt, so giebt die Bestimmung des Schmelzdruckes für zwei recht verschiedene Mengen des Geschmolzenen ein sehr zuverlässiges und empfindliches Kriterium für die Reinheit des Präparates ab.

Da es nicht selten ausserordentlich schwer ist, sich ein Präparat zu verschaffen, bei dem die Schmelzdrucke um

nur 10—20 kg differiren, wenn das eine Mal  $\frac{1}{10}$ , das andere Mal  $\frac{9}{10}$  des Stoffes geschmolzen sind, so ist es von Wichtigkeit, aus Bestimmungen an unreinen Präparaten den Verlauf der Schmelzcurve des reinen Präparates extrapoliren zu können. Wie man hierbei im realen Falle verfahren kann, ist im Folgenden zu ersehen.

#### Die Gleichgewichtscurven der beiden Krystallarten des Phenols.

Es wurden drei verschiedene Phenolpräparate untersucht. Präparat *A*, in dessen Schmelze die Temperatur bei der Krystallisation bis zur Hälfte der Schmelze von  $39,95^{\circ}$  bis  $39,80^{\circ}$  fiel. Aus der rosagefärbten Schmelze dieses Präparates wurde durch fünfmalige, langsame Krystallisation aus der Schmelze, bis  $\frac{1}{5}$  der ursprünglichen Menge übrig blieb, das Präparat *B* gewonnen, dessen Schmelze fast farblos war. Der Schmelzpunkt des Präparates *B* war aber niedriger als der des Präparates *A*; bei der Krystallisation der halben Menge fiel die Temperatur von  $39,72^{\circ}$  bis  $39,45^{\circ}$ . Diese beiden Präparate enthielten also noch Beimengungen, da H. Landolt<sup>1)</sup> einen Schmelzpunkt von  $40\text{—}41^{\circ}$  beobachtet hat. Präparat *C* stammte von Kahlbaum, bei der Krystallisation der halben Menge fiel die Temperatur von  $40,60^{\circ}$  bis  $40,50^{\circ}$ ; dieses Präparat ist das reinste der drei untersuchten Präparate.

In folgenden Tabellen sind die direct bestimmten Coordinaten der Schmelzcurven der beiden Krystallarten I und II, sowie ihrer Umwandlungscurve III verzeichnet. Für eine constante Temperatur des Bades  $t_{\text{cor.}}$  findet man das Mittel der beiden Enddrucke nach einer Vergrößerung bez. Verkleinerung des Volumens in Gegenwart beider Phasen, den Gleichgewichtsdruck  $p_{\text{cor.}}$  in kg pro 1 qcm und neben demselben in Klammern die Differenz der beiden Enddrucke.

Aus der Volumenänderung, die am Cylinder mit beweglichem Stempel gemessen wurde, ergeben sich die Mengen beider Phasen. Für das Präparat *A* sind bei fast allen Temperaturen zwei Gleichgewichtsdrucke bestimmt worden, die sich auf verschiedene Mengen des Geschmolzenen beziehen.

1) H. Landolt, Tabellen p. 185.

Mit Hilfe dieser Bestimmungen sind dann die Gleichgewichtsdrucke für den Fall, dass die halbe Menge des vorhandenen Phenols geschmolzen war, reducirt worden. Diese Correction findet sich unter „cor.“ und der Gleichgewichtsdruck, der sich auf die gleiche Verteilung des Stoffes zwischen beiden Phasen bezieht, unter  $p^{1/2}$  g. Wenn mehr als die Hälfte geschmolzen war, so brauchten, wie der Versuch lehrte, keine Reductions-correctionen angebracht zu werden. Die Coordinaten der Umwandlungscurven (1, 2) beziehen sich auf fast gleiche Mengen der beiden Krystallarten I und II.

Bei 30, 20, 0 und  $-20^{\circ}$  wurde das Zustandsgebiet vom Druck 1 bis zum Druck von 2500, bei dem die spontane Bildung der Krystallart II eintritt, noch nach anderen Zustandsänderungen abgesucht, jedoch ohne solche zu finden. Dasselbe wurde bei 60, 40, 30 und  $0^{\circ}$  für das rechts von der Umwandlungscurve liegende Zustandsgebiet bis zum Druck von 3000 kg mit demselben Resultat ausgeführt. Die in Fig. 1 vorhandenen drei Zustandsfelder der Flüssigkeit und der beiden Krystallarten I und II sind also die der einzigen absolut stabilen Phasen. Das Zustandsfeld des Dampfes ist ein auf diesem Diagramm nicht sichtbarer Streifen, der sich längs der Temperaturaxe erstreckt.

Steigert man bei einer Temperatur zwischen 0 und  $40^{\circ}$  den Druck auf den gewöhnlichen Krystallen des Phenols, so kann man denselben gewöhnlich bis 2500 kg steigern, ohne dass die Bildung der dichteren Krystallart II eintritt; ist ungefähr dieser Druck erreicht, so tritt ein schnelles Fallen des Druckes zur Umwandlungscurve (1, 2) hin ein, bei  $35^{\circ}$  wurde eine Geschwindigkeit von 400 kg pro Minute des Druckabfalles beobachtet, was der Bildung von etwa 20 g dichteren Phenols in der Minute entspricht. So wie das Phenol I im nicht stabilen Zustande in einem Teil des Zustandsfeldes der Krystallart II vorübergehend realisirt werden kann, ebenso ist es umgekehrt möglich, das Phenol II in Abwesenheit der weniger dichten Krystallart im Zustandsgebiete dieser zu realisiren, doch sind solche Versuche bedeutend gefährlicher als jene. Nachdem bei  $60^{\circ}$  40 g der Phenolkrystalle II eine Stunde lang dem Druck 3000 kg ausgesetzt gewesen waren, wurde die Badtemperatur auf  $40^{\circ}$  erniedrigt und der Druck langsam auf

1200 kg erniedrigt; bei diesem Druck trat plötzlich die spontane Bildung der weniger dichten Krystallart ein und der

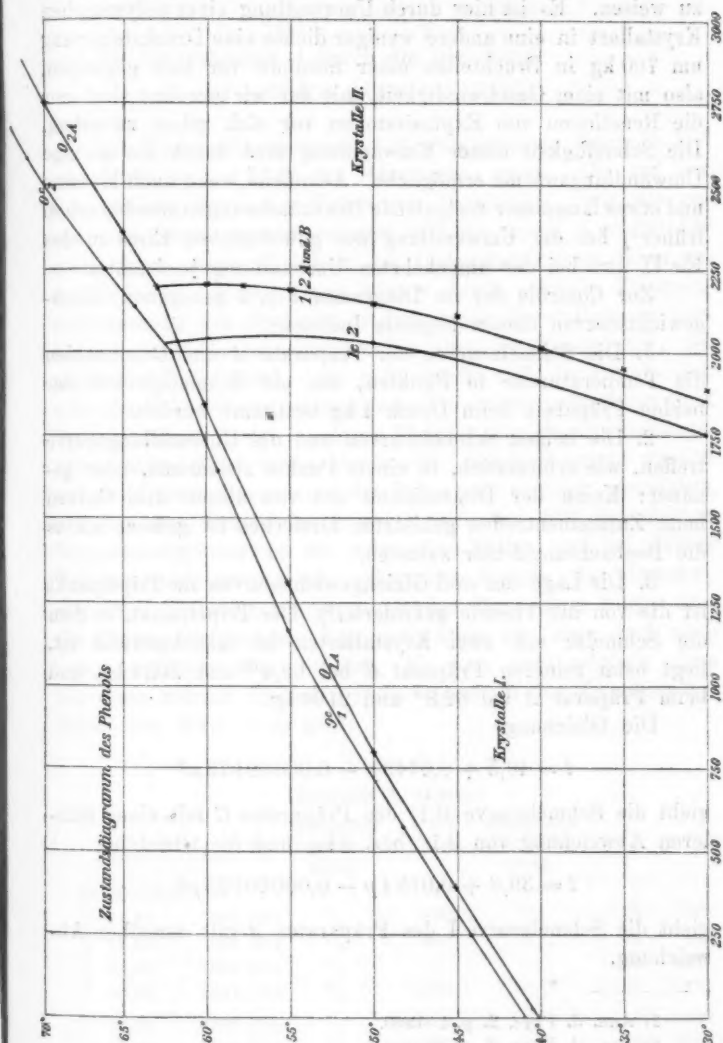


Fig. 1.

Manometerzeiger sprang momentan auf einen sehr bedeutend höheren Druck, um nach einigen Schwingungen auf 1900 kg zu weisen. Es ist hier durch Umwandlung einer polymorphen Krystallart in eine andere weniger dichte eine Drucksteigerung um 700 kg in Bruchteilen einer Secunde vor sich gegangen, also mit einer Geschwindigkeit, mit der wir gewohnt sind, nur die Reactionen von Explosivstoffen vor sich gehen zu sehen. Die Schnelligkeit dieser Umwandlung wird durch die geringe Umwandlungswärme ermöglicht. Aehnliche, wenn auch kleinere und etwas langsamer verlaufende Druckänderungen wurden schon früher<sup>1)</sup> bei der Umwandlung des gewöhnlichen Eises in das Eis II und bei der umgekehrten Umwandlung beobachtet.

Zur Controle der im Diagramm Fig. 1 gezogenen Gleichgewichtscurven dienen folgende Indicien:

1. Die Schmelzcurven der Präparate *A* und *C* schneiden die Temperaturaxe in Punkten, die als Schmelzpunkte der beiden Präparate beim Druck 1 kg bestimmt wurden.

2. Die beiden Schmelzcurven und die Umwandlungscurve treffen, wie erforderlich, in einem Punkte zusammen, oder genauer: Keine der Dimensionen des von diesen drei Curven beim Zusammentreffen gebildeten Dreieckes ist grösser als es die Beobachtungsfehler zulassen.

3. Die Lage der drei Gleichgewichtscurven im Tripelpunkt ist die von der Theorie geforderte.<sup>2)</sup> Der Tripelpunkt, in dem die Schmelze mit zwei Krystallarten im Gleichgewicht ist, liegt beim reineren Präparat *C* bei 62,4° und 2024 kg, und beim Präparat *A* bei 62,8° und 2196 kg.

Die Gleichung

$$t = 40,5 + 0,0143 p - 0,00000173 p^2$$

gibt die Schmelzcurve (0,1) des Präparates *C* mit einer mittleren Abweichung von 0,1° bez. 8 kg, und die Gleichung

$$t = 39,8 + 0,0134 p - 0,00000133 p^2$$

gibt die Schmelzcurve I des Präparates *A* mit derselben Abweichung.

1) Ann. d. Phys. 2. p. 1. 1900.

2) Ann. d. Phys. 6. p. 65. 1901.

Der anfängliche Verlauf der Schmelzcurven (0,2) ist geradlinig und wird für das Präparat *C* durch die Gleichung

$$t - 62,4 = 0,0162(p - 2024)$$

und für das Präparat *A* durch die Gleichung

$$t - 62,8 = 0,0130(p - 2196)$$

gegeben.

Die Umwandlungscurven (1,2) steigen beide oberhalb  $50^{\circ}$  sehr steil an,  $dT/dp$  ist hier sehr gross. Ob auf der Umwandlungscurve des Präparates *C* wirklich, wie die gezeichnete Curvengestalt andeutet,  $dT/dp$  durch  $\pm\infty$  bei  $55^{\circ}$  geht, muss wegen Kleinheit der Curvenkrümmung dahin gestellt bleiben. Diese Frage könnte durch schnelle Volumenverkleinerung des Systems, in dem beide Krystallphasen vorhanden sind, entschieden werden; bei der Temperatur, bei welcher  $dT/dp$  durch  $\pm\infty$  geht, dürfte sich der Druck nach schneller Volumenverkleinerung oder Volumenvergrösserung nicht ändern, wie es in den analogen Punkten der Eisumwandlungscurven thatsächlich beobachtet wurde. Solche Versuche wurden auf der Umwandlungscurve des Präparates *C* nicht ausgeführt, auf der des Präparates *A* ergab sich bei  $60^{\circ}$  bei starker Volumenvergrösserung ein schwaches Fallen und bei starker Volumenverkleinerung ein schwaches Steigen des Druckes, woraus in Uebereinstimmung mit der Curvenform folgt, dass die Umwandlungswärme hier sehr klein ist, aber doch noch einen endlichen Wert besitzt. Es wäre wohl möglich, dass bei ganz reinem Phenol  $dT/dp$  unterhalb des Tripelpunktes durch den Wert  $\pm\infty$  geht.

## Phenol.

## Präparat A, 41,80 g.

	$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ kg	Menge des Geschmol- zenen	$p$ kg cor.	Menge des Geschmol- zenen	„cor.“	$p$ $\frac{1}{2}$ g
	39,95 – 39,80	1	$1 - \frac{1}{2}$	—	—	0	1
I	44,91	457 (45)	$\frac{1}{4}$	480	$\frac{1}{6}$	– 69	388
	49,95	834 (25)	$\frac{1}{3}$	860	$\frac{1}{4}$	– 52	782
	55,02	1355 (40)	$\frac{1}{3}$	—	—	– 60	1295
	60,00	1937 (25)	$\frac{1}{5}$	1972	$\frac{1}{10}$	– 105	1832
II	65,00	2360 (40)	$\frac{1}{2}$	2400	$\frac{1}{4}$	0	2360
	69,96	2748 (25)	$\frac{1}{2}$	2836	$\frac{1}{5}$	0	2748

## Umwandlungscurve (1, 2).

## Präparat A.

$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ kg
60,00	2184 (12)
55,00	2172 (25)
49,94	2145 (50)
39,95	2002 (65)
20,14	1722 (45)

## Umwandlungscurve (1, 2).

## Präparat B, 35,16 g.

$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ kg
61,08	2212 (15)
57,93	2175 (30)
52,95	2125 (30)
44,92	2120 (50)
34,94	1950 (30)
30,12	1850 (30)
25,13	1790 (50)

## Präparat C, 28,96 g.

	$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ kg	Menge des Geschmolzenen	„cor.“	$p \frac{1}{2}$ g
	40,60–40,50	1	$1 - \frac{1}{2}$	0	1
I	43,95	275 (30)	$\frac{1}{3}$	–30	245
	43,95	305 (30)	$\frac{1}{3}$	—	—
	45,95	410 (20)	$\frac{1}{3}$	–30	380
	47,94	555 (20)	$\frac{1}{2}$	0	555
	54,98	1160 (30)	$\frac{2}{3}$	0	1160
	58,98	1620 (30)	$\frac{2}{3}$	0	1620
	61,97	1984 (28)	$\frac{2}{3}$	0	1984
II	63,95	2140 (30)	$\frac{1}{3}$	–19	2121
	65,95	2265 (10)	$\frac{1}{3}$	–19	2246
	65,95	2284 (12)	$\frac{1}{6}$	—	—
	71,93	2640 (10)	$\frac{1}{4}$	–27	2613

## Umwandlungscurve (1, 2).

## Präparat C.

$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ kg
59,98	2035 (10)
49,94	2030 (20)
39,95	1907 (15)
30,00	1755 (20)
20,13	1625 (40)
20,00	1616 (28)

Die stehenden Kreuze im Diagramm Fig. 1 beziehen sich auf das Präparat A, die liegenden auf das Präparat B und die Punkte auf das Präparat C.

Die Volumen- und Energieänderungen beim Schmelzen und bei der Umwandlung der beiden Krystallarten des Phenols.

Die Volumenänderungen wurden an dem weniger reinen Präparat A bestimmt, infolge dessen sind die Volumenände-

rungen beim Schmelzen zu klein ausgefallen, weil bei je 170 kg über den Schmelzdrucken der Curve (0, 1) noch ein Teil des Stoffes flüssig bleibt. Entsprechend dem Umstande, dass die  $\Delta v$ -Werte zu klein ausfielen, sind die mit ihrer Hülfe berechneten Schmelzwärmen im selben Verhältnis zu klein. Wenn auch hier die erreichbare Präcision nicht verwirklicht ist, so schien doch eine Wiederholung der  $\Delta v$ -Bestimmungen am Präparat C nicht notwendig, weil auch die ungenaueren  $\Delta v$ -Werte die Verhältnisse vollständig aufklären.

Aus den Bestimmungen folgt für die Krystallart I beim Schmelzen  $\Delta v_{01}$  bei  $41,0^\circ$  und 100 kg 0,0447 ccm und bei  $52,0^\circ$  und 1000 kg 0,0360 ccm pro 1 g, für die Krystallart II  $\Delta v_{02}$  bei  $66,0^\circ$  und 2430 kg 0,064 ccm, und für die Umwandlung bei  $40,0^\circ$  und 1980 kg  $\Delta v_{12} = 0,0315$  ccm pro 1 g. Für  $38,8^\circ$  und  $p = 1$  extrapoliert man  $\Delta v_{01} = 0,0463$ , während A. Heydweiller<sup>1)</sup> die Grenzen 0,054 bis 0,051 angiebt, und aus dem mit dem Bunsencalorimeter von A. Wyscheslawceff<sup>2)</sup> bestimmten Wert  $\Delta v/r = 0,00199$  mit Hülfe der Schmelzwärme bei  $39^\circ$  und 26,1 g-Cal.<sup>3)</sup> 0,0520 ccm pro 1 g folgt. Dementsprechend ergibt sich auch für die Schmelzwärme bei  $39^\circ$ , mit  $\Delta v = 0,0463$ ,  $T = 312$ ,  $dT/dp = 0,0134$  berechnet, 25,0 g-Cal., ein zu kleiner Wert.

Für  $d^2 T/dp^2$  folgt aus der Formel

$$\frac{d^2 T}{dp^2} = \frac{1}{43 r} \left( \frac{dT}{dp} \right) \left[ \Delta v + \left( \frac{d \Delta v}{dT} \right) T \right]$$

mit den Werten  $r = 26,1$ ,  $dT/dp = 0,0134$ ,  $\Delta v = 0,046$ ,  $T = 312$  und  $(d \Delta v/dT) = -0,0008$  der Wert  $-0,0000025$ , während das Doppelte des Coefficienten  $b$  der Interpolationsformel für die Schmelzcurve des Präparates A  $-0,0000027$  beträgt.

Im Tripelpunkt bei  $62,8^\circ$  und 2196 kg ergibt sich  $\Delta v_{01} = 0,0273$ . Nimmt man die oben für  $\Delta v_{02}$  und  $\Delta v_{12}$  bestimmten Werte als auch für den Tripelpunkt geltend an, so müsste die Gleichung  $\Delta v_{02} = \Delta v_{01} + \Delta v_{12}$  erfüllt sein; derselben wird, da der Wert  $\Delta v_{01}$  zu klein ist, nur angenähert

1) A. Heydweiller, Wied. Ann. **61**. p. 527. 1897.

2) A. Wyscheslawceff, Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. **34**. I. p. 41. 1902.

3) O. Petterson, Journ. prakt. Chem. **24**. p. 129. 1884; J. F. Eykmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **3**. p. 209. 1889.

genügt:  $0,063 = 0,027 + 0,032$ . Jedenfalls ist im Tripelpunkt die Volumenänderung beim Schmelzen der Krystallart I nicht wesentlich von der Volumenänderung bei ihrer Umwandlung verschieden. Da ferner das  $dT/dp$  der Umwandlungcurve (12) des Präparates A einen sehr grossen Wert 2,0 bis 4,0 hat, so folgt für die entsprechende Umwandlungswärme  $r_{12}$  ein sehr geringer Wert, 0,12—0,06 g-Cal. Für das reinere Präparat C ist  $dT/dp$  noch grösser und dementsprechend die Umwandlungswärme noch kleiner als 0,06 g-Cal. Man könnte  $r_{12}$  auch mit Hilfe der für den Tripelpunkt gültigen Gleichung  $r_{01} + r_{02} + r_{12} = 0$  bestimmen, doch sind die Fehler der grossen Werte von  $r_{01}$  und  $r_{03}$  im Vergleich zum kleinen Wert  $r_{12}$  zu erheblich.

Der Einfluss fremder Stoffe auf die Coordinaten eines Tripelpunktes mit zwei Krystallphasen.

Bezeichnen  $c_0$ ,  $c_1$  und  $c_2$  die Concentrationen des fremden Stoffes in den drei Phasen: Flüssigkeit und zwei Krystallarten,  $A_p$  die osmotische Arbeit beim isothermen Transport der Gewichtseinheit des Lösungsmittels durch eine semipermeable Wand unter dem äusseren Druck  $p$ , in die Lösung von der Concentration 1, so sind die durch Zusatz des fremden Stoffes hervorgerufenen Aenderungen der Gleichgewichtstemperatur auf den drei Gleichgewichtscurven ( $p = \text{const.}$ ) gegeben durch

$$(1) \quad \begin{cases} A_{01} t_p = (c_0 - c_1) A_p \frac{T_p}{r_{01} p}, & A_{02} t_p = (c_0 - c_2) A_p \frac{T_p}{r_{02} p}, \\ A_{12} t_p = (c_1 - c_2) A_p \frac{T_p}{r_{12} p}. \end{cases}$$

Ist der fremde Stoff nur in der Flüssigkeit löslich, so sind  $c_1 = c_2 = 0$  und es folgt:

$$(2) \quad A_{01} t_p = c_0 A_p \frac{T_p}{r_{01} p}, \quad A_{02} t_p = c_0 A_p \frac{T_p}{r_{02} p}, \quad A_{12} t_p = 0.$$

In diesem Fall wird nur die Temperatur der beiden Curven, auf denen die Flüssigkeit im Gleichgewicht mit den Krystallen ist, erniedrigt, die Lage der Umwandlungcurve erleidet keinerlei Aenderung, weil der fremde Stoff nicht mit in das System eingeht. Die Verhältnisse in solch einem Falle

illustriert das Diagramm Fig. 2 für Drucke in der Nähe des Tripelpunktes. Die voll ausgezogenen Curven beziehen sich auf den chemisch homogenen Stoff, die gestrichelten auf das Gleichgewicht nach Zugabe eines fremden Stoffes. Die Umwandlungscurven fallen zusammen. Im Tripelpunkt hat man zwei Gefrierpunkterniedrigungen, je nachdem mit welcher der Krystallphasen 1 oder 2 die Lösung im Gleichgewicht ist. Schreibt man für diese beiden Erniedrigungen  $ac = \Delta_{01} t_p$  und  $ab = \Delta_{02} t_p$ , so folgt aus (2):

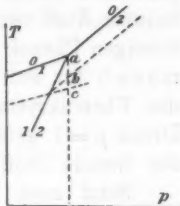


Fig. 2.

$$(3) \quad \frac{\Delta_{01} t_{p_0}}{\Delta_{02} t_{p_0}} = \frac{r_{02} p_0}{r_{01} p_0} = \frac{\Delta v_{02} p_0 \left( \frac{dT}{dp} \right)_{01 p_0}}{\Delta v_{01} p_0 \left( \frac{dT}{dp} \right)_{02 p_0}}.$$

Wird im speziellen Falle (annähernd beim Phenol und beim Wasser)  $r_{01} t_{p_0} = r_{02} t_{p_0}$ , so ist  $\Delta_{01} t_{p_0} = \Delta_{02} t_{p_0}$ .

Um die Aenderungen des Gleichgewichtsdruckes durch Zusatz des fremden Stoffes zu erfahren, hat man zu berücksichtigen, dass  $dp/dT = 43 r / \Delta v T$  ist, multiplicirt man die durch den Zusatz bewirkte Temperaturverschiebung mit dem entsprechenden Wert von  $dp/dT$ , so erhält man die Aenderungen des Gleichgewichtsdruckes bei constanter Temperatur  $\Delta_{01} p_T$ ,  $\Delta_{02} p_T$  und  $\Delta_{12} p_T$ .

Ist der Stoff nur in der Flüssigkeit löslich, so folgt:

$$(4) \quad \Delta_{01} p_T = 43 c_0 \frac{\Delta p}{\Delta v_{01} p_T}, \quad \Delta_{02} p_T = 43 c_0 \frac{\Delta p}{\Delta v_{02} p_T}, \quad \Delta_{12} p_T = 0,$$

und für den Tripelpunkt  $T_0$ :

$$(5) \quad \frac{\Delta_{01} p_{T_0}}{\Delta_{02} p_{T_0}} = \frac{\Delta v_{02} p_{T_0}}{\Delta v_{01} p_{T_0}}.$$

Löst sich der fremde Stoff auch in den Krystallphasen, so ergibt sich für den Tripelpunkt ( $p_0$ ,  $T_0$ ):

$$(6) \quad \frac{\Delta_{01} t_{p_0}}{\Delta_{02} t_{p_0}} = \frac{c_0 - c_1}{c_0 - c_2} \cdot \frac{r_{02} p_0}{r_{01} p_0} \quad \text{und} \quad \frac{\Delta_{01} p_{T_0}}{\Delta_{02} p_{T_0}} = \frac{c_0 - c_1}{c_0 - c_2} \cdot \frac{\Delta v_{02} p_0}{\Delta v_{01} p_0}.$$

Beim Phenol ist, wie aus dem Realdiagramm Fig. 1 ersichtbar,  $\Delta_{01} t_{p_0} / \Delta_{02} t_{p_0} = \frac{1}{2}$ , ferner ist  $r_{02} p_0 = r_{01} p_0$ , infolge dessen ist  $c_1 = c_0/2$  und  $c_2 = 0$ . Die Folgerung, dass sich

die Schmelzcurve I,  $A$  (Fig. 1), auf eine feste Lösung bezieht, wird durch den vergeblichen Reinigungsversuch des Präparates  $A$  bestätigt (p. 251). Der fremde, im Präparat  $A$  enthaltene Stoff verteilt sich zwischen den Krystallen I und dem flüssigen Phenol zu gleichen Teilen. Dasselbe hat J. F. Eyk-mann<sup>1)</sup> für den Teilungskoeffizienten des  $m$ -Kresols zwischen den Phenolkrystallen I und ihrer Schmelze bei  $40^\circ$  und dem Druck  $p = 1$  gefunden. In den Krystallen II des Phenols ist der fremde Stoff jedenfalls weniger löslich.

Setzt man in die Gleichung (6) für das Verhältnis der Druckverschiebungen

$$c_1 = \frac{c_0}{2}, \quad c_2 = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\Delta v_{02} p_0}{\Delta v_{01} p_0} = 2,$$

so folgt

$$\frac{\Delta_{01} p_{T_0}}{\Delta_{02} p_{T_0}} = 1,$$

während aus dem Realdiagramm für dieses Verhältnis 0,9 folgt.

Die Aenderung der Coordinaten der Umwandlungcurve durch Zusatz eines in den beiden Krystallarten löslichen Stoffes geben die Gleichungen:

$$(7) \quad \Delta_{12} t_p = (c_1 - c_2) A_p \frac{T_p}{r_{12p}} \quad \text{und} \quad \Delta_{12} p_T = (c_1 - c_2) A_p \frac{43}{\Delta v_{12p}}.$$

Ist der fremde Stoff in den beiden Krystallarten nicht löslich, oder verteilt er sich in beiden in gleicher Concentration, so werden durch solch einen Zusatz die Coordinaten der Umwandlungcurve nicht geändert. Ist die Concentration in der weniger dichten Krystallphase grösser als in der dichteren,  $c_1 > c_2$ , so wird die Umwandlungcurve zu höheren Drucken verschoben und die Umwandlungstemperatur erniedrigt. Der umgekehrte Fall kommt wohl sehr selten vor. Die Aenderungen der Gleichgewichtstemperaturen beim gleichen Druck können auf den drei Gleichgewichtscurven sehr verschieden sein: Es erniedrigt im Tripelpunkt die kleine Beimengung des Präparates  $A$  die Gleichgewichtstemperatur auf der Schmelzcurve der Krystalle I um  $1^\circ$ , auf der Schmelzcurve der Krystallart II um  $2^\circ$  und auf der Umwandlungcurve um etwa  $20^\circ$ .

1) J. H. van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. p. 339. 1890.

Die Umwandlungen der beiden Krystallarten unterhalb  $30^{\circ}$ .

Die Fortsetzung der Umwandlungscurve (1, 2) unterhalb  $30^{\circ}$  übersieht man im Diagramm Fig. 3. Während bei Tem-

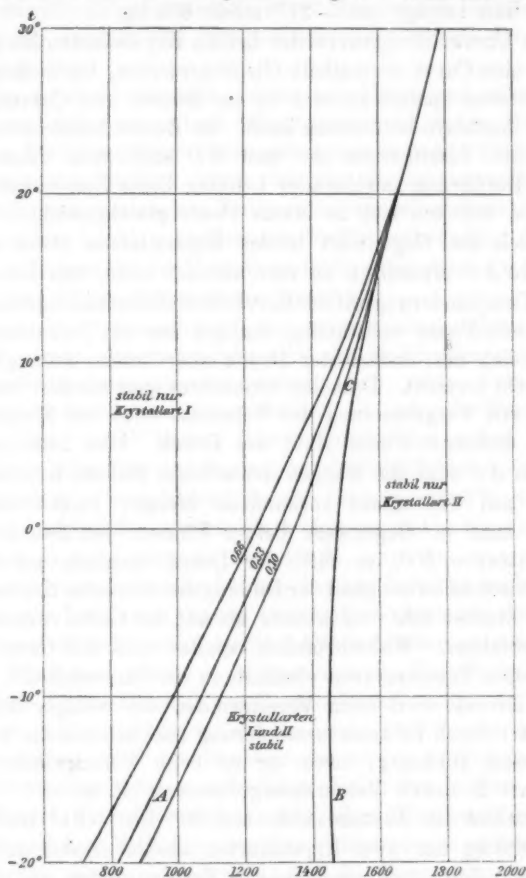


Fig. 3.

peraturen über  $30^{\circ}$  bei Volumenänderungen des Systems, in dem beide Krystallarten I und II vorhanden sind, der Druck, sei es fallend oder steigend, sich auf fast denselben Gleich-

gewichtsdruck im Laufe von 10—20 Minuten einstellt, so bleibt schon bei 20° zwischen den steigend oder fallend erreichten Enddrucken auch nach  $\frac{1}{2}$  Stunde eine Differenz von 28 kg. Mit sinkender Temperatur vergrößert sich diese Differenz schnell, und beträgt bei —21° schon 600 kg.

Die Umwandlungcurve der beiden Krystallarten bis gegen 30° ist eine Curve reversibeln Gleichgewichtes, bei niedrigeren Temperaturen spaltet sie sich in ein Bündel von Curven, die man als limitative bezeichnen kann. Im Zustandsfelde zwischen den beiden Limitcurven *AC* und *BC* sind zwei Phasen in engster Berührung miteinander beliebig lange Zeit coexistenzfähig, sie befinden sich in einem Pseudogleichgewicht. Wird der Druck bei Gegenwart beider Krystallarten etwas unter die Curve *AC* erniedrigt, so verschwindet nicht, wie bei einer solchen Druckänderung auf der Curve reversibeln Gleichgewichtes, die dichtere Phase vollständig, sondern nur ein Teil derselben wandelt sich um, indem der Druck aber seinen anfänglichen Wert nicht erreicht. Dasselbe beobachtet man bei der Wiederholung; mit Vergrößerung des Volumens oder der Menge der weniger dichteren Phase sinkt der Druck. Den Limitcurven links von *AC* sind die Mengen der weniger dichten Krystallart, bezogen auf die ganze vorhandene Menge, beigeschrieben. Steigert man in Gegenwart beider Phasen den Druck über die Limitcurve *BC*, so fällt der Druck langsam auf diese zurück, die Geschwindigkeit der Bildung der dichteren Krystallart ist aber hierbei sehr viel kleiner als auf der Curve reversibeln Gleichgewichtes. Wahrscheinlich spaltet sich die Curve *BC* bei niederen Temperaturen ebenfalls in ein Curvenbündel, oder der Limitdruck wird beim Verschwinden der weniger dichten Krystallart durch Volumenverminderung ebenfalls von der Menge der Phasen abhängig, sowie er es beim Verschwinden der Krystallart II durch Volumenvergrößerung ist.

Trotzdem im Zustandsfelde von 30° bis —21° und von 1 bis 3000 kg nur zwei Krystallarten absolut stabil sind, so haben wir doch drei verschiedene Zustandsfelder zu unterscheiden: 1. und 2. die Zustandsfelder, in denen ausschliesslich die Krystallart I bez. II stabil ist, 3. das Zustandsfeld, auf dem beide Krystallarten in Berührung miteinander stabil sind, das Feld der Pseudogleichgewichte. Auf dem inneren

Teil dieses Feldes  $ACB$  sind beide Krystallarten in beliebiger Menge bei den Zustandspunkten des Feldes in Berührung miteinander coexistent. Wird eine der Limitcurven  $AC$  oder  $BC$  des inneren Feldes der Pseudogleichgewichte überschritten, so verschwindet im allgemeinen keine der beiden Krystallarten vollständig, sondern ihre Menge nimmt entsprechend der Druckänderung ab.

Es ist wohl möglich, dass der Uebergang einer Umwandlungscurve reversibeln Gleichgewichtes in ein Zustandsfeld des Pseudogleichgewichtes eine ganz allgemeine Erscheinung ist, die immer auftritt, wenn sich nur die Gleichgewichtscurve über ein genügend grosses Temperaturintervall erstreckt. Hierzu ist aber bei leicht schmelzbaren Stoffen notwendig, dass die Umwandlungscurve recht steil verläuft, oder dass  $\Delta v$  im Vergleich zur Umwandlungswärme gross ist.

Bei der Umwandlung<sup>1)</sup> des gewöhnlichen Eises in das Eis II wurde bemerkt, dass sich die Enddrucke nach einer Volumenvergrösserung von denen nach einer Volumenverkleinerung desto mehr unterscheiden, je tiefer die Temperatur sinkt. Bei  $-80^\circ$  betrug dieser Unterschied schon 100 kg. Demnach wäre hier der Beginn des Zustandsfeldes der Pseudogleichgewichte erreicht und da die Limitcurven  $AC$ , wie beim Phenol ersichtlich, ziemlich stark sich zur  $T$ -Axe hin krümmen, so wäre es wohl möglich, das Eis II, nachdem man dasselbe bei  $-80^\circ$  durch Druckerhöhung bis auf 2400 kg gebildet hat, in flüssiger Luft unter diesem Druck abzukühlen und dann nach Druckerniedrigung auf 1 kg dem Druckcylinder zu entnehmen, beim Erwärmen würde es in gewöhnliches Eis übergehen.

Ein drittes Beispiel des Pseudogleichgewichtes ist früher<sup>2)</sup> beim Jodsilber gefunden worden, vgl. Fig. 8 und die Tafel ebendasselbst. Bei den Drucken der Curve 4, Fig. 8 beginnt die Umwandlung des gewöhnlichen Jodsilbers in eine dichtere Krystallart, diese Umwandlung wird aber nicht bei den Drucken der Curve 4 vollständig, sondern schreitet nur weiter, wenn der Druck wieder erhöht wird, und die Umwandlung wird erst vollständig, wenn der Druck allmählich von der Curve 4 auf

1) Ann. d. Phys. 2. p. 14. 1900.

2) Wied. Ann. 68. p. 645. 1899.

den der Curve 2, also um 200 bis 400 kg gestiegen ist. Zwischen diesen beiden Limitcurven für die Mengen 0 und 1 der dichteren Krystallart liegen die Limitcurven der übrigen Mengenverhältnisse beider Krystallarten. Es entspricht dieses Bündel von Limitcurven der limitativen Curve  $BC$  beim Phenol. Die Limitcurven, welche der entgegengesetzten Umwandlung entsprechen, also die der Curve  $AC$  beim Phenol analogen, konnten beim Jodsilber nicht bestimmt werden, weil die Rückverwandlung sehr schnell während der Volumenvergrößerung vor sich geht.

Durchschneidet man bei der Volumenänderung ein Bündel von Limitcurven, so trifft man auf Verhältnisse, die ganz analog sind denen bei der Schmelzung oder Krystallisation von Lösungen (Zweistoffsystemen). Bei der umgekehrten Volumenänderung ist aber der Process auf demselben Wege nicht reversibel. Man bemerkt, dass die beschriebenen Thatsachen in allen Hauptpunkten der von Hrn. P. Duhem<sup>1)</sup> aufgestellten Theorie der Pseudogleichgewichte, einer wesentlichen Vervollständigung der Gleichgewichtslehre, entsprechen.

Vor kurzem hat Hr. P. Duhem<sup>2)</sup> die von ihm entwickelte Lehre vom Pseudogleichgewicht auf die Schmelzcurve zu übertragen gesucht.

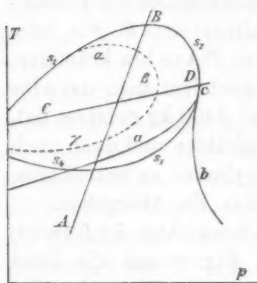


Fig. 4.

Obwohl man nach den oben beschriebenen Erfahrungen über den Wert dieser Lehre auch für die Schmelzung und die Umwandlung polymorpher Krystallarten nicht mehr im Zweifel sein kann, so muss doch eine leichte Aenderung der Anwendungen Hrn. P. Duhem's eben auf Grundlage jener Erfahrungen vorgenommen werden. Fig. 4 giebt die beiden neutralen Curven  $AB$ , auf der  $\Delta v = 0$ , und  $CD$  auf der  $r = 0$ .

Die ideale Form der Schmelzcurve wird durch  $s_1 s_2 s_3 s_4$  angedeutet. (Die Dampfspannungscuren fallen mit der  $T$ -Axe zusammen.) Nun nimmt Hr. P. Duhem an, dass schon auf dem steigenden Ast der Schmelzcurve  $s_1$  die Spaltung der

1) P. Duhem, l. c.

2) P. Duhem, Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles (1) 6. (J. Bosscha-Band) p. 99. 1901.

Curve reversibeln Gleichgewichtes eintritt. Man hätte dann das Feld der Pseudogleichgewichte für den isotropen und den krystallisirten Zustand zwischen der von Hrn. P. Duhem angedeuteten Limitcurve  $\alpha\beta\gamma$ , und einer anderen, nicht angedeuteten, die wohl  $s_1 s_2 s_3 s_4$  umschliesst. Dieser Annahme widerspricht aber die specielle Erfahrung: bei einigen Stoffen ist der grösste Teil des Quadranten  $s_1$  der Schmelzcurve durchgemessen worden, ohne auf eine Andeutung der beginnenden Irreversibilität des Schmelzvorganges zu stossen. Jene Annahme widerspricht aber auch einer allgemeinen Erfahrung, die auch von Hrn. P. Duhem den Anwendungen seiner Theorie zu Grunde gelegt worden ist, nämlich der, dass die Irreversibilität auf einer Gleichgewichtscurve nur eintritt, wenn man sich auf der Gleichgewichtscurve zu niederen Temperaturen bewegt. Dementsprechend kann die Spaltung der Gleichgewichtscurve erst im zweiten oder dritten Quadranten eintreten, dann spaltet sich das Curvenstück  $s_2 s_3$  in die beiden Limitcurven  $ca$  und  $cb$ , wie angedeutet; zwischen diesen beiden Curven liegt dann das innere Gebiet der Pseudogleichgewichte zwischen Krystallisirtem und Amorphem. In dieser etwas veränderten Anwendung wird wohl die fruchtbare Idee Hrn. P. Duhem's nicht ohne Folgen für das Verständnis der noch so wenig studirten Gleichgewichte zwischen Krystallen und ihren amorphen Schmelzen sein.

In Anlass einer Bemerkung Hrn. P. Duhem's (l. c. p. 96), die ihren Ursprung in einem ziemlich verbreiteten Irrtum hat, muss darauf hingewiesen werden, dass aus den Bestimmungen des Verlaufes der Schmelzcurven von Damien und Demerliac nicht auf das Auftreten eines Maximums auf den Schmelzcurven geschlossen werden kann; da diese Bestimmungen ganz ausserordentlich unrichtig sind, so kann auf Grund derselben überhaupt Nichts über die Coordinaten der Schmelzcurven gesagt werden. Die Gründe für die Existenz eines solchen Maximums sind in folgenden Thatsachen, die vom Verfasser festgestellt wurden, zu sehen.

1. Ist die Compressibilität des Krystallisirten in demselben Zustandspunkte immer kleiner als die der Schmelze, was bei hohen Drucken zu einem Schneiden der Isothermen des Krystallisirten und der Flüssigkeit führt.

2.  $\Delta v$  nimmt mit steigender Temperatur auf der Schmelzcurve im ersten Quadranten immer ab, während die Schmelzwärme sich wenig ändert, bei einigen Stoffen sogar etwas steigt.

3. Bei keiner Schmelzcurve wurde ein positives  $d^2 T/dp^2$  constatirt. Viele Schmelzcurven krümmen sich sehr deutlich zur Druckaxe, nur bei wenigen Curven ist der Verlauf bis 3000 kg so geradlinig, dass ihre Krümmung für dies Druckintervall nicht merkbar ist.

4. Hält man daran fest, dass nur mit fallender Temperatur der Uebergang einer Gleichgewichtscurve in ein Feld des Pseudogleichgewichtes sich vollzieht, so kann man in der Thatsache der Existenz solcher Pseudogleichgewichte zwischen Krystallisirtem und Amorphem den Hinweis auf die Existenz eines Maximums der Schmelzcurven erblicken.

#### Ein hypothetisches Zustandsdiagramm.

Es gibt Stoffe, die bei gewöhnlicher Temperatur in zwei Krystallformen bekannt sind, die sich aber auch in Berührung miteinander nicht umwandeln, sodass man im Zweifel ist, welche der beiden Formen die stabilere ist. Erhitzt man die dichtere Form, so geht sie in die weniger dichte über, bei der Abkühlung tritt aber nicht die Rückumwandlung ein. Zu dieser Klasse von Stoffen gehört das Calciumcarbonat, das als Calcit und Aragonit aus Lösungen krystallirt. Erhitzt man den Aragonit, so wird er bei schwacher Rotglut trübe und zerfällt ohne Gewichtsverlust zu einem Pulver.<sup>1)</sup> Die Energiedifferenz zwischen Calcit und Aragonit ist klein und beträgt nach Le Chatelier<sup>2)</sup> bei 20° 6 g-Cal. pro 1 g. Das Volumen des Kalkspates bei 20° beträgt 0,367 ccm pro 1 g, das des Aragonits 0,340 ccm. Die Analogie des Verhaltens des Aragonits II und des Calcits I mit den beiden Krystallarten des Phenols springt in die Augen (Fig. 5). Ueberschreitet die Temperatur die Grenze *AC* des Pseudogleichgewichtes, so tritt

1) E. Mitscherlich, Pogg. Ann. 21. p. 157. 1831; G. Rose, Pogg. Ann. 42. p. 360. 1837.

2) H. Le Chatelier, Compt. rend. 116. p. 390. 1893.

die Umwandlung des Aragonits in Calcit ein. Die Umwandlung des Calcits in Aragonit könnte erst nach Ueberschreitung der Limitcurve *CB* oder der Umwandlungscurve (1, 2) eintreten.

Dieses Diagramm gilt auch wahrscheinlich für den Kohlenstoff, als Graphit I und als Diamant II. Nach Moissan<sup>1)</sup> geht der Diamant in der Nähe von 3000° in Graphit über. Das Volumen des Graphits beträgt bei 20° 0,45 ccm pro 1 g und das des Diamants 0,28 ccm. Gegenüber dieser grossen Volumenänderung ist die Umwandlungswärme von Diamant in Graphit 42 Cal. pro 1 g (Berthelot) nicht erheblich.

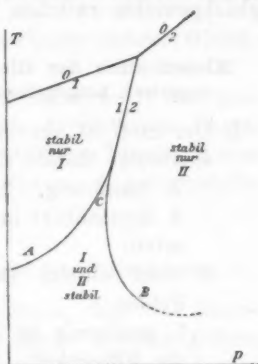


Fig. 5.

Beide Stoffe, das Calciumcarbonat und der Kohlenstoff, krystallisiren bei gewöhnlichem Druck aus Lösungsmitteln in beiden Krystallarten. Aragonit aus heissen wässrigen Lösungen, Calcit aus kalter (G. Rose), Graphit krystallisirt bei langsamer Abkühlung aus Eisen, Diamant bei schneller Abkühlung (Moissan).

Für einige Stoffe ist auch nach einer Drucksteigerung ein dauernder Uebergang in eine dichtere Krystallart bekannt geworden. Nach W. Spring<sup>2)</sup> vergrössern Chlor, Brom, Jodkalium unter dem Drucke von 10 000 Atm. ihr spezifisches Gewicht erheblich. Ob diese Zunahme der Dichte beim Erhitzen verschwindet, ist bisher leider nicht untersucht worden.

Beim Erhitzen vieler amorpher Stoffe tritt ein einmaliges Erglühen, also eine starke Wärmeabgabe unter bleibender Contraction ein. Zum Beispiel bei der Titansäure, Tantal säure, Eisenoxyd, Chromoxyd, antimonsaurem Kupferoxyd, verschiedene Metallsulfide etc., und nach Th. Scheerer<sup>3)</sup> beim Gadolin, Orthit, Allanit gewisser Fundstätten. Es handelt

1) H. W. Bakhuis Rozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte p. 179. 1901.

2) W. Spring, Rapports présentés au Congrès international de Physique 1. p. 402. 1900.

3) Th. Scheerer, Pogg. Ann. 51. p. 493. 1840.

sich in diesen Fällen wahrscheinlich um Krystallisation bei Ueberschreitung der Limitcurve des Zustandsfeldes der Pseudogleichgewichte zwischen Krystallisirtem und Amorphem.

**Klassifikation der Gleichgewichtszustände, die bei einem chemisch homogenen Stoff beobachtet werden können.**

**I. Der Stoff ist nur in einer Phase vorhanden:**

- a) absolut stabile Zustände; Gleichgewichtsorte: Felder,
  1. gasförmig, 2. flüssig, 3. amorph fest (glasig)<sup>1)</sup>,
  4. krystallisirt in verschiedenen polymorphen Krystallarten;
- b) nicht absolut stabile Zustände; Gleichgewichtsorte: Felder,
  1. gasförmig im Zustandsfelde des Krystallisirten oder der Flüssigkeit, 2. flüssig oder amorph im Zustandsfelde des Gasförmigen oder Krystallisirten, 3. krystallisirt in Formen, die im Zustandsfelde des absolut stabilen Krystallisirten nicht absolut stabil sind<sup>2)</sup> (monotrop).

**II. Der Stoff ist zwischen zwei Phasen verteilt, Gleichgewichtsorte: Curven; beim Pseudogleichgewicht: Felder,**

- a) in ein und demselben Zustandspunkte reversible Gleichgewichte auf den Dampfspannungscurven des Flüssigen und Krystallisirten, auf den Schmelz- und Umwandlungscurven polymorpher Krystallarten;
- b) in ein und demselben Zustandspunkte *nicht* reversible Gleichgewichte, Pseudogleichgewichte; realisirt bei polymorphen Krystallarten, von denen jede ihr Feld absolut

1) Absolut stabile Zustände des Amorphen sind wohl nur beim Borsäureglase  $B_2O_3$  anzunehmen. Dieser Stoff ist bisher, trotzdem er ein Product der Technik ist, nie krystallisirt, sondern immer nur als Glas erhalten worden. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich in dem Glase oder der Flüssigkeit unter dem gewöhnlichen Druck noch einmal ein Keim eines Krystalles bilden wird, ist also gering. Viele glasartige Stoffe, Borate, Silicate, Titanate etc. sind bei Zimmertemperatur so stabil, dass sie sich auch in Berührung mit der krystallisirten Phase in langer Zeit nicht umwandeln, doch fehlen diesen Stoffen die Merkmale absoluter Stabilität.

2) Bisher sind Krystalle im Zustandsfelde des Dampfes und ihrer Schmelze nicht realisirt worden. Im Zustandsfelde des Amorphen werden sie sich wahrscheinlich realisiren lassen.

stabiler Zustände hat, wahrscheinlich auch beim Amorphen und Krystallisirten auf dem fallenden Ast der Schmelzcurve.

III. Der Stoff ist in drei verschiedenen Phasen verteilt; Gleichgewichtsorte: Punkte.

In Tripelpunkten sind bisher realisirt: 1. eine gasförmige, eine flüssige und eine krystallisirte Phase, 2. eine gasförmige und zwei krystallisirte Phasen, 3. eine flüssige und zwei krystallisirte Phasen, 4. drei krystallisirte Phasen.

#### Bemerkungen über das Erdbeben und den Vulcanismus.

Mit Lord Kelvin<sup>1)</sup> setzt man voraus, dass das Innere der Erde aus „festen“ Stoffen, deren innere Reibung grösser als die des Glases ist, besteht. Diese Stoffe können im Innern amorph fest sein, in den oberen Schichten sind sie aber wohl hauptsächlich krystallisirt. Da die Temperatur des tiefen Inneren für lange Perioden als constant betrachtet werden kann und da ferner die Beobachtungen über die Wirkungen von Erdbeben gelehrt haben, dass ihre Epicentren immer in geringer Tiefe (bis zu 40 km) liegen, so kann die eventuelle Krystallisation eines vielleicht amorphen Erdinnern erst für spätere Epochen der Erdgeschichte in Betracht kommen. Die Vorgänge aber, welche die Erscheinungen des Erdbebens und des Vulcanismus veranlassen, gehen in der äussersten Erdkruste in krystallisirten Stoffen vor sich. Betrachtet man diese Vorgänge als Umwandlungen polymorpher Krystallarten, so findet man in ihnen eine Ursache, welche jenen Erscheinungen genügt.

Da schon bei den leicht schmelzbaren Stoffen häufig Umwandlungen in polymorphe Krystallarten eintreten, so ist es sehr wahrscheinlich, dass bei den schwer schmelzbaren Stoffen erst recht solche Umwandlungen vorkommen werden, diese Vermutung scheint sich in der That zu bestätigen.

Wird bei der Abkühlung eine Umwandlungscurve überschritten, so kann, wenn die spontane Bildung der neuen

1) W. Thomson u. P. G. Tait, Handbuch der theoret. Physik 1. 2. p. 402 ff. 1871.

dichteren oder weniger dichten Krystallart gleich nach der Ueberschreitung der Temperatur der Umwandlungscurve in vielen Punkten der Masse eintritt, die Umwandlung langsam, entsprechend dem Wärmeabfluss, vor sich gehen. Einer solchen Umwandlung grösserer Massen eines Stoffs im Inneren der Erde entspricht eine säculare Senkung oder Hebung eines Teiles des Niveaus.

Treten aber Verzögerungen der spontanen Bildung der neuen Krystallart ein, so muss die Folge ihrer Bildung ein Erdstoss sein. Es kann bei den Umwandlungen wenig, aber auch viel Wärme frei werden. Im letzteren Falle könnten durch Temperatursteigerung auf einen Punkt der Umwandlungscurve, verbunden mit adiabatischer Compression, bei der mit Dilatation vor sich gehenden Umwandlung leichter schmelzbare Massen zum Schmelzen kommen und als Lava emporgepresst werden.

Wären die Zustandsdiagramme zahlreicher hochschmelzender Stoffe bekannt, und wäre die Lage des Erdbebenepicentrums, aus dem der Druck und die Temperatur der Umwandlung folgt, gegeben, so hätte man in manchen Fällen die Daten zur Bestimmung der Art des Stoffes, dessen Umwandlung das Erdbeben verursacht. Aus geologischen Begleiterscheinungen könnte vielleicht auch auf die Energie- und Volumenänderung bei der Umwandlung geschlossen werden, und aus diesen weitere Daten zur Controle abgeleitet werden.

Eine partielle Analyse der uns nicht zugänglichen Erdschichten auf Grund umfassender seismischer Beobachtungen und Ausarbeitung von Zustandsdiagrammen der hier in Betracht kommenden Stoffe ist ein Zukunftsproblem, dessen Lösung nicht unüberwindliche Schwierigkeiten entstehen.

Dorpat, im Mai 1902.

(Eingegangen 9. Juni 1902.)

**2. Ueber die Reflexion der Kathodenstrahlen  
und eine damit verbundene neue Erscheinung  
secundärer Emission;  
von L. Austin und H. Starke.**

1. Vorliegende Arbeit wurde begonnen in der Absicht, die Abhängigkeit der Gesamtreflexion vom Incidenzwinkel zu bestimmen.

Der Gesamtbetrag der diffusen Reflexion, welche Kathodenstrahlen bei normalem Einfallswinkel an einem erdabgeleiteten Metallblech erleiden, ist von dem einen von uns des näheren untersucht worden.<sup>1)</sup> Das Hauptresultat der citirten Arbeiten ist, dass 1. sich die einzelnen Metalle in dieser Beziehung verschieden verhalten, indem beispielsweise Kupfer 45 Proc. der auffallenden Menge, Aluminium dagegen nur 28 Proc. zurückwirft, dass 2. die Reflexion unabhängig ist vom Entladungspotential, bei welchem die Kathodenstrahlen entstehen, wenigstens in den Grenzen von 4000—10000 Volt.

Für die Versuche mit schiefelem Einfallswinkel wurde zunächst die Methode und Röhre benutzt, welche in der zweitcitirten Arbeit auf p. 98 beschrieben ist. Der Raum, in welchem sich der drehbare Reflector befand, war innerhalb der Röhre allseitig mit engmaschigem Messingdrahtnetz umhüllt, ebenso wie auch das Galvanometer (Siemens & Halske, System Desprez-d'Arsonval mit 10000  $\Omega$  Widerstand) und die Leitung zu demselben vollkommen elektrostatisch geschützt wurde. Die Einrichtung war so getroffen, dass es nur der Herausnahme eines Schliffes bedurfte, um Reflectoren verschiedener Metalle leicht auswechseln zu können. Die Kathodenstrahlen wurden durch eine Influenzmaschine mit zwei beweglichen Platten erzeugt.

Mit einer solchen Röhre zeigt sich nun folgendes: Wenn die Kathodenstrahlen senkrecht auf den Reflector treffen, so

1) H. Starke, Wied. Ann. 66. p. 49. 1898; Ann. d. Phys. 3. p. 75. 1900.

zeigt das Galvanometer, durch welches hindurch er zur Erde geleitet ist, einen negativen Strom an, herrührend von der in den Strahlen transportirten Elektrizitätsmenge. Der Strom giebt aber nicht diese gesamte Menge an, weil von dieser ein Teil durch die diffuse Reflexion dem Reflector verloren geht. Dreht man nun den Reflector um eine in seiner Ebene liegende Axe, so nimmt der Strom immer mehr ab, wird Null; und dann zeigt sich die auffallende Erscheinung, dass er bei weiter wachsendem Incidenzwinkel (bei ca. 70°) positiv wird; dieser positive Strom wächst immer mehr, je schiefer die Strahlen auffallen, und kann Werte erreichen, welche grösser sind als der negative Strom bei normaler Incidenz. Folgende Tabelle giebt die Grösse des Galvanometerauschlages für verschiedene Incidenzwinkel bei einem fein polirten Kupferblech:

Winkel	Galvanometer- ausschlag
0°	- 72
20	- 69
40	- 53
60	- 23
70	+ 6
80	+ 57
85	+ 91
87	+ 101

Entladungspotential 6500 Volt.

Eine ähnliche Erscheinung beobachtete auch schon C. Swinton<sup>1)</sup>, indem er fand, dass ein Platinblech bei schieferm Auf-  
fallen von Kathodenstrahlen sich auf einige Volt positiv ladet.

2. Das Auftreten eines positiven Stromes zeigt, dass es nicht die Reflexion allein ist, welche den negativen Reflectorstrom schwächt, sondern dass hier noch ein zweiter unbekannter Effect auftritt, welcher eine Aufnahme positiver oder Abgabe negativer Elektrizität des Reflectors von seiner Umgebung bez. an dieselbe bewirkt.

Durch die Auffindung dieser Thatsache wurde der Plan der Arbeit geändert, welche sich jetzt mit der näheren Untersuchung dieses unbekannten Effectes und der Möglichkeit einer Trennung desselben von dem Vorgang der Reflexion befasste.

1) C. Swinton, Proc. Roy. Soc. 64. p. 395. 1899.

3. Die Frage nach der Natur dieses unbekannten Effectes könnte auf dreierlei Weise beantwortet werden:

a) Die positive Elektrizität kann herrühren von einer von der Entladungsröhre ausgehenden, positive Elektrizität mit sich führenden Strahlung, beispielsweise von Canalstrahlen, welche vielleicht dadurch entstehen könnten, dass trotz Anwendung der Influenzmaschine als Stromquelle doch Entladungen von der der gewöhnlichen entgegengesetzten Richtung durch die Entladungsröhre gehen.

Der + Strom, den diese Strahlen im Galvanometer erzeugen würden, superponirt sich über den negativen Kathodenstrahlenstrom, ihn schwächend. Wenn bei grosser Neigung des Reflectorbleches die Reflexion etwa sehr gross, also der Kathodenstrahlenstrom sehr schwach würde, so könnte dann dieser + Strom überwiegen.

b) Der + Strom kann seine Entstehung verdanken der Bildung einer Art von galvanischem Element in der Röhre. Das direct zur Erde geleitete Messingdrahtnetz, sowie der meist aus anderem Metall bestehende, durch ein Galvanometer zur Erde abgeleitete Reflector befinden sich in einem durch die Kathodenstrahlen leitend gemachten Gase. Dies könnte Veranlassung zu einer sich durch das Galvanometer ausgleichenden Volta'schen Spannungsdifferenz geben, so als ob Drahtnetz und Reflector sich in einer Flüssigkeit befänden. Das Auftreten einer solchen Spannungsdifferenz verschiedener Metalle in leitendem Gas ist von S. Arrhenius<sup>1)</sup> beobachtet worden. Auch hat kürzlich Hr. J. Stark<sup>2)</sup> in Göttingen auf diesen Umstand als Fehlerquelle bei Reflexionsmessungen hingewiesen. Der eine von uns hat indessen a. a. O.<sup>3)</sup> gezeigt, dass mit dem Auftreten der genannten Spannungsdifferenz die Existenz eines Volta'schen Effectes nicht bewiesen ist, dass es vielmehr für dieselbe eine andere, ungezwungene Erklärung giebt.

c) Als dritte Erklärungsweise des + Stromes kann man endlich eine secundäre Emission negativ geladener Teilchen oder Strahlen annehmen, welche durch das Auftreffen der primären Strahlen erzeugt wird. Dies wäre ein Vorgang

1) S. Arrhenius, Wied. Ann. **33**. p. 638. 1888.

2) J. Stark, Phys. Zeitschr. **3**. p. 161. 1902.

3) H. Starke, Verh. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. **4**. p. 212. 1902.

ähnlich dem Hallwacheffect oder der von Lenard jüngst gefundenen Emission von Kathodenstrahlen, welche durch ultraviolette Bestrahlung hervorgerufen wird.

Welche von den drei Erklärungsweisen hat man nun als die richtige anzunehmen?

4. Die erste a) wird ohne weiteres hinfällig gemacht durch die Beobachtung, dass jeglicher Strom, der — wie der +, sofort aufhört, sobald die Kathodenstrahlen, sei es im Entladungs- oder im Reflectorraum, magnetisch abgelenkt werden, sodass sie den Reflector nicht treffen. Wenn Canalstrahlen den Reflector trafen, so müsste bei deren schwerer Ablenkbarkeit durch einen Magneten der positive Strom bestehen bleiben.

5. 1. Die erste Untersuchung, ob eine Erklärung gemäss b) stichhaltig sei, schien die Richtigkeit dieser Annahme zu stützen. Die Ueberlegung hierbei war folgende: Ein durch eine Volta'sche Spannungsdifferenz erzeugter + Strom müsste um so stärker sein, je höher der Gasdruck in der Röhre ist, weil ja von der Existenz des Gases der Effect überhaupt abhängt, weil auch ferner der elektrische Widerstand des ionisirten Gases geringer wird. Dies ist nun auch in der That der Fall. Es wurde gefunden, dass je weiter man auspumpte, um so mehr der + Strom abnahm. Indessen sind diese Versuche nicht recht beweisend, weil mit dem Gasdruck sich auch gleichzeitig die Entladungsverhältnisse, Entladungspotential, Natur und Intensität der erzeugten Kathodenstrahlen veränderten.

2. Auch ein weiteres Experiment schien indessen sehr für einen Effect gemäss b) zu sprechen. Wenn man, anstatt den Reflector direct durch das Galvanometer zur Erde zu leiten, zwischen Reflector und Galvanometer einige Accumulatorenzellen einschaltete, so erhielt man einen anderen Ausschlag, je nachdem der Reflector durch dieselben + oder — geladen wurde, ein Zeichen, dass im Gas eine Leitung stattfindet. Die Differenz dieser Ausschläge giebt ein ungefähres Maass für die Grösse dieser Leitung ab. Es zeigte sich, dass dieselbe um so grösser ist, je stärker das Metall reflectirt und zwar der Grösse der Reflexion etwa proportional. Bei Platin ist ein grösserer Unterschied der Ausschläge zu beobachten als bei Aluminium; bei schiefer Incidenz, wo die scheinbare

Reflexion auch eine stärkere ist, ein grösserer als bei normaler. Ferner wächst der Unterschied stark mit dem Gasdruck in der Entladungsröhre. Wenn letzterer z. B. so geändert wurde, dass das Entladungspotential von 18000 auf 6000 Volt sank, so nahm die Differenz der Ausschläge bei Ladung des Reflectors auf + bez. - 4 Volt auf den ca. 10 fachen Betrag zu. Diese Versuche liessen ferner erkennen, dass eine Potentialdifferenz von ca. 3—4 Volt zwischen Reflector und Drahtnetz (Drahtnetz 0, Reflector + 4 Volt) den + Strom erklären würde. Wenn man nämlich den Reflector auf ca. + 2½ Volt lud, so nahm der positive Strom bis Null ab, und wenn man ihn auf 4 Volt lud, so war der Ausschlag bereits negativ. Um den unter den gleichen Verhältnissen bei normaler Incidenz auftretenden - Strom auf Null zu bringen, war ein sehr viel grösseres negatives Aufladen (unter Umständen über 2000 Volt) erforderlich.

6. Dem entspricht die Beobachtung, dass bei normaler Incidenz der Reflector sich hoch negativ aufladet, während die + Ladung bei ganz schiefer Incidenz nur wenige Volt beträgt. Es wurden beispielsweise, wenn im Rohr ein Gasdruck von einigen Tausendstel Millimetern herrschte, und die Entladung bei einer Potentialdifferenz von 9000 Volt stattfand, folgende Potentialwerte gefunden, auf welche sich der Reflector unter verschiedenen Incidenzwinkeln lud:

Zn		Pt	
Winkel	Volt	Winkel	Volt
0°	-1400	0°	-20
10	-1200	10	-16
20	-1000	20	- 8
30	- 700	30	- 5
35	- 400	40	- 1
40	- 35	50	± 0
50	- 16,5	60	± 0
60	- 0,5	70	+ 1
70	+ 0,5		
80	+ 2,0		

Potentiale über 100 Volt wurden mit einem Braun'schen, solche unter 100 Volt mit einem Thomson'schen Quadrant-elektrometer gemessen, beide, besonders das letztere, sorgfältig elektrostatisch geschützt.

Sowohl die negative wie auch die positive Ladung ist bei Platin wesentlich geringer als bei dem weniger reflectirenden Aluminium, ein Zeichen, dass die Leitung des Gases im letzteren Falle eine geringere ist.

Die folgende Tabelle zeigt die Aufladung eines polirten Messingreflectors für senkrechte Incidenz bei verschiedenen Drucken, d. h. auch Entladungspotentialen. Bis zu einem Druck, welcher einem Entladungspotential von ca. 7000 Volt entspricht, ist die Aufladung klein, um bei weiterem Evacuiren rasch anzusteigen.

Messingreflector	
Entladungs- potential	Reflector- potential
—6000 Volt	< — 50 Volt
7000	350
8000	800
9000	1200

7. So sehr die genannten Erscheinungen auch beim ersten Anblick für die Möglichkeit eines Volta'schen Effectes im leitenden Gas sprechen mögen, so sind doch drei gewichtige Gründe, welche eine derartige Erklärung ausschliessen:

Erstens ist eine Volta'sche Spannungsdifferenz von 3—4 Volt in hohem Grade unwahrscheinlich.

Zweitens müssten die einzelnen Metalle einen gemäss der Volta'schen Spannungsreihe verschieden starken, positiven Strom ergeben, ja bei geeigneter Wahl der Metalle müsste ein Voltaeffect einen negativen Strom in die Leitung des Galvanometers schicken. Dies ist alles nicht der Fall. Ein Reflector aus Zink gab ebensogut einen starken, positiven Effect als ein solcher aus Platin, während man bei Zink gegen das Messingdrahtnetz einen umgekehrten Strom erwarten sollte.

Verschiedene Metalle zeigen zwar, wie weiter unten dargelegt werden wird, einen verschieden grossen, positiven Effect; doch geht dies ganz und gar nicht gemäss der Spannungsreihe, vielmehr mit ihrem Reflexionsvermögen für Kathodenstrahlen, d. h. auch mit ihrer Dichte, Hand in Hand. Platin, als das schwerste der untersuchten Metalle, zeigt ihn am stärksten. Mit Aluminium und Magnesium erhält man in der Regel keinen positiven Strom mehr, sondern nur noch eine bedeutende

Schwächung des negativen, nur bei höchster Politur einen schwachen, positiven Strom. Wenn der Effect auf einer Volta'schen Spannungsdifferenz beruhte, so sollte er gar nicht oder wenigstens nur sehr schwach auftreten, wenn man innerhalb des Drahtnetzes einen Reflector aus gleichem Metall hat. Auch dieser Versuch wurde angestellt; der positive Strom zeigte sich aber in seiner ganzen, gemäss der Dichte des Reflectormetall zu erwartenden Stärke.

Drittens endlich wurden, um die Erklärung durch die Einwirkung des leitenden Gases vollständig auszuschliessen, Versuche mit Lenard'schen Strahlen angestellt, d. h. mit Kathodenstrahlen, welche durch Aluminiumfolie hindurchgegangen waren. Hierbei war es möglich, den Gasdruck in dem Raume des Reflectors beliebig zu verändern, während er im Entladungsraum constant blieb. Die Versuche, für deren Ausführung eine 20 plattige Influenzmaschine von O. Leuner, Dresden, angewandt wurde, waren recht schwierig anzustellen und es kostete bei der grossen Intensität des Entladungstromes (ca. 0,002 Amp.) viele Mühe, ehe wir befriedigende Messungen, d. h. constante Galvanometerausschläge erhielten. Die Röhre hatte folgende Gestalt (vgl. Fig. 1):

Der Raum *A*, in welchem sich der doppelseitige Reflector befindet, ist ein 6 cm weites Glasrohr, welches seine Längsausdehnung senkrecht zur Zeichnungsebene besitzt. Einseitig ist es durch eine aufgekittete Glasplatte verschlossen, auf der anderen Seite verengt es sich und trägt den Glasschliff, mittels dessen der Reflector um Beträge gedreht werden kann, welche an einem aussen angebrachten Teilkreis abgelesen werden können. Der kurze seitliche Rohransatz *B* endigt mit einem weiteren Schliff, vermittelt dessen das Entladungsrohr *C* angesetzt werden kann. Die Aluminiumkathode ist hohlspiegelförmig; als Anode dient ein eingekittetes Messingrohrstück, dessen Verschlussplatte die 5 mm weite kreisrunde Oeffnung enthält, über welche die Aluminiumfolie (bezogen von J. Trump, Nürnberg; 0,002—0,003 mm dick und auf vollkommene Lochfreiheit mit der Lupe gegen eine mattirte helle Glühlampe geprüft) in einer Weise geklebt ist, dass sie mit dem Messingrohr elektrischen Contact hat. Dieses letztere sowohl, wie die Diaphragmen im Rohr *B* und das eng-

maschige Messingdrahtnetz, mit welchem der Raum *A* innen allseitig ausgekleidet ist, sind durch dicke Drähte zur Erde geleitet. Alle Metallverbindungen wurden durchweg gelötet, um ganz sicheren Contact zu verbürgen. Das zweite Ansatzrohr *D* enthält den für andere Versuche zu benutzenden Faradaycylinder. Bei dessen Benutzung wurde die Metallfolie entfernt und mit directen Kathodenstrahlen gearbeitet. Für die Versuche mit Lenard'schen Strahlen konnten die Räume *A* und *C* nach Belieben gemeinsam oder getrennt ausgepumpt werden.

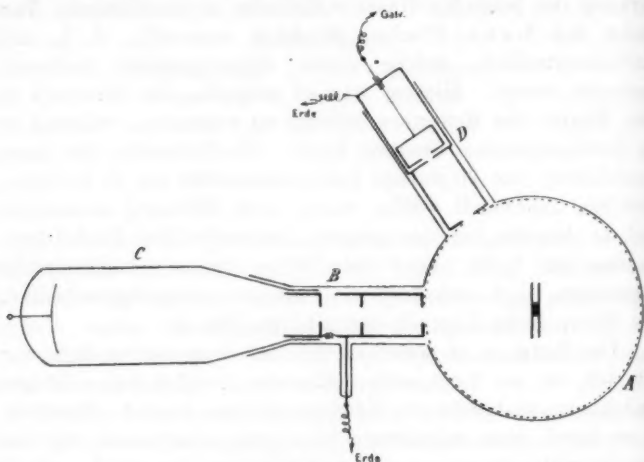


Fig. 1.

Die Beobachtungen, die wir mit dieser Röhre anstellen konnten, zeigten mit überraschender Schärfe, dass der Druck des Gases, in welchem sich der Reflector befindet, vollkommen ohne Einfluss ist. Das Verhältnis der Reflectorströme bei zwei verschiedenen Metallen unter einem beliebigen Incidenzwinkel, oder das Verhältnis der Galvanometerausschläge bei zwei verschiedenen Incidenzwinkeln war das nämliche, sei es, dass der Reflector sich im höchsterreichbaren Vacuum (in welchem elektrische Entladungen nicht mehr erreicht werden konnten) oder unter  $\frac{1}{10}$  mm Gasdruck befand. Höher im Druck darf man nicht gehen, weil dann die Kathodenstrahlen vollkommen diffus werden, und nicht mehr alle den Reflector treffen.

Der zweite Effect war bei allen Drucken der gleiche und zwar nur sehr klein. Die Abnahme des Reflectorstromes betrug nämlich bei der grössten Neigung (ca.  $85^\circ$ ) nur etwa 20 Proc., positiver Strom trat gar nicht mehr ein. Es liegt dies an der grossen Höhe des Entladungspotentiales, welche angewandt werden musste, um merkliche Quantitäten von Kathodenstrahlen durch das Blättchen gelangen zu lassen. Wir haben bereits erwähnt (p. 274) und kommen noch ausführlicher darauf zurück, dass Erhöhung des Entladungspotentiales durch Evacuiren eine starke Verminderung des Effectes herbeiführt; da ferner die Versuche mit den Lenardstrahlen die Unabhängigkeit vom Gasdruck gezeigt haben, so folgt hieraus, dass der vermindernde Einfluss des Evacuirens der Erhöhung des Entladungspotentiales allein zuzuschreiben ist. Daher der geringe Effect bei den Lenardstrahlen.

Diese Versuche zeigen also mit aller Sicherheit, dass der zweite Effect nichts mit dem Gase zu thun hat, dass also eine Erklärung gemäss b) nicht die richtige sein kann.

8. Bleibt also nur noch der Erklärungsweisen dritte c), dass eine durch die Kathodenstrahlen erregte secundäre Emission negativer Elektrizität stattfindet. Das ultraviolette Licht, welches etwa von der Entladungsröhre ausgehend durch die Diaphragmen der Anode auf den Reflector auftrifft, kann es nicht sein, weil ja mit magnetischer Ablenkung der Kathodenstrahlen der + Strom zu Null abnimmt.

Diese secundäre Emission hat auch nichts zu thun mit einer Erscheinung, welche wohl jeder, der mit Kathodenstrahlen oder Röntgenröhren gearbeitet hat, kennt, und welche von Hrn. Goldstein<sup>1)</sup> auch beschrieben worden ist. Bei hohem Vacuum sieht man nämlich an der Antikathode häufig ein Bündel Kathodenstrahlen sich ansetzen, welche in senkrechter Richtung von derselben ausgesandt werden. Diese Erscheinung tritt aber nur ein, wie wir uns des öfteren an Röhren überzeugten, in welchen dieselbe in ausgezeichneter Weise sichtbar war, wenn die Antikathode isolirt ist, und so ihr Gelegenheit geboten ist, sich infolge des Auftreffens von Kathodenstrahlen

1) E. Goldstein, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 3. p. 192. 1901.

aufzuladen, sie wird dann einfach zur Kathode eines neuen Entladungsvorganges. Dass diese Erscheinung vorwiegend bei senkrechter Incidenz auftritt, gar nicht bei ganz schiefer, erklärt sich durch die auf p. 275 gezeigte Thatsache, dass unter letzterer Bedingung gar kein Aufladen zu stande kommt. Dass ferner die Ansatzstelle des vom Reflector ausgehenden Bündels immer mit der Auftreffstelle der directen Strahlen coincidirt, liegt daran, dass dort die Leitfähigkeit des Gases die grösste ist, und die secundäre Entladung deshalb an dieser Stelle einsetzt. Das Bündel ist sehr viel diffuser und stärker magnetisch ablenkbar als das directe, weil es schon wegen der Weite des Gefässes, in welchem sich in der Regel der Reflector befindet, unter einem viel geringeren Entladungspotential entsteht.

Die dritte Erklärungsweise, d. h. das Vorhandensein einer Emission neuer Strahlung, direct zu beweisen, ist uns nicht gelungen. Es war uns nicht möglich, die emittirten von den reflectirten Strahlen zu trennen. Im Folgenden sollen Versuche mitgeteilt werden, welche zur Aufklärung unternommen wurden.

9. Die Abnahme des negativen Reflectorstromes mit wachsendem Einfallswinkel der auftreffenden Kathodenstrahlen ist um so grösser, je niedriger das Entladungspotential ist, unter welchem letztere entstehen. Das Verhältniss  $\frac{+ \text{Strom bei } 85^\circ}{- \text{Strom bei } 0^\circ}$  wurde bei einer gut polirten Kupferplatte gefunden = 1,25 bei 5000 Volt, = 0,64 bei 8700 Volt. Der Neigungswinkel, bei welchem das Galvanometer stromlos, d. h. die Summe der Verluste des Reflectors an negativer Elektrizität durch Reflexion und durch die Emission gleich der auffallenden Menge war, änderte sich dementsprechend auch mit dem Entladungspotential, indem der Strom Null bei um so schieferer Incidenz erst erreicht wurde, je höher das letztere war. So trat der Strom Null bei derselben hoch polirten Kupferplatte

bei	3500 Volt	unter	68°
"	5000	"	70
"	8700	"	76
"	10000	"	78

Incidenz ein.

Nachstehend (Fig. 2) ist die Abhängigkeit des Reflectorstromes von der Neigung für die Kupferplatte bei den Ent-

ladungspotentialen 5000 Volt und 8700 Volt in Curven wieder-  
gegeben. Abscissen sind die Neigungswinkel, Ordinaten der  
Scalausschlag des Galvanometers. Die Aenderung des Ent-

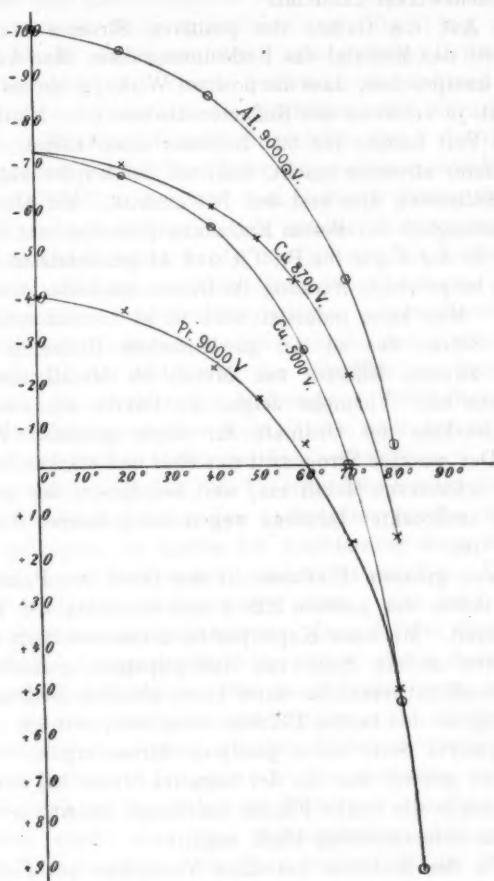


Fig. 2.

ladungspotentiales und damit der Geschwindigkeit der Kathoden-  
strahlen wurde durch Veränderung des Gasdruckes bewerk-  
stelligt. Letztere ist als solche allein ja, wie die beschriebenen

Versuche mit Lenard'schen Strahlen zeigten, ohne Einfluss. Wir haben also bisher das Resultat, dass der positive Effect mit der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen abnimmt, mit dem Incidenzwinkel zunimmt.

10. Auf die Grösse des positiven Stromes stark einwirkend ist das Material des Reflectormetall. Man kann hier den Satz aussprechen, dass die positive Wirkung um so stärker hervortritt, je schwerer die Reflectorsubstanz ist. Platin zeigt bei 9000 Volt bereits für  $62^\circ$  Incidenz einen Effect, der das Galvanometer stromlos macht, während bei Kupfer unter gleichen Verhältnissen dies erst bei  $76^\circ$  eintritt. Mit Aluminium trat Stromlosigkeit bei diesem Entladungspotential erst bei  $81^\circ$  ein. Die in der Figur für Pt, Cu und Al gezeichneten Curven lassen die besprochene Wirkung der Dichte des Reflectormetall erkennen. Man kann indessen noch nicht hieraus schliessen, dass die Stärke des zu der gewöhnlichen Reflexion hinzutretenden zweiten Effectes von Metall zu Metall eine sehr verschiedene sei. Vielmehr zeigen die Curven eine ungefähr gleiche Abnahme der Ordinate für einen gewissen Winkelbetrag. Der positive Strom tritt nur eher und stärker bei dem specifisch schwereren Metall ein, weil bei diesem der negative Strom bei senkrechter Incidenz wegen der grösseren Reflexion schwächer ist.

11. Von grossem Einflusse ist der Grad der Politur des Metall, indem der positive Effect mit der Güte der Politur stark zunimmt. Mit einer Kupferplatte, deren eine Seite höchst polirt, deren andere Seite mit Smirgelpapier geraut war, konnte schnell nacheinander unter sonst gleichen Bedingungen die Wirkung an den beiden Flächen verglichen werden. Während die polirte Seite einen positiven Strom ergab, der bei  $85^\circ$  Incidenz grösser war als der negative Strom bei normaler Incidenz, zeigte die raue Fläche überhaupt keinen + Strom, der Galvanometeraussschlag blieb negativ.

12. Da der Reflector bei allen Versuchen zur Erde abgeleitet war, so vermuteten wir, es werde die von ihm emittirte Strahlung von ganz geringer Geschwindigkeit sein, ähnlich der von Lenard gefundenen, bei ultravioletter Belichtung ausgesandten Strahlung. Es wurde deswegen versucht, die emittirten von den eine Geschwindigkeit gleicher Grössenord-

nung beibehaltenden reflectirten<sup>1)</sup> Strahlen durch magnetische Ablenkung zu trennen, und zwar auf folgende Weise: An das Glasgefäss, in welchem sich der drehbare Reflector befand, war ausser dem Entladungsrohr unter  $60^\circ$  gegen dieses geneigt noch ein zweites Rohr angeblasen (vgl. Fig. 1 auf p. 278). In dieses wurde ein sogenannter Faraday'scher Cylinder eingesetzt, bestehend aus einem äusseren, als elektrostatischer Schutz dienenden Metallrohr mit Diaphragma und einem inneren, einseitig geschlossenen Rohrstück, welches durch das Galvanometer abgeleitet wurde. Die Entfernung zwischen dem Ende des Faraday'schen Cylinders und dem Reflector betrug 4 cm. In der Mitte befand sich noch ein zweites Diaphragma. Das 4 mm weite Diaphragma wurde, um ja jede Art Leitung auszuschliessen, mit engmaschigem Drahtnetz überzogen. Sobald Kathodenstrahlen, von der 20 plattigen Influenzmaschine erzeugt, auf den Reflector trafen, zeigte das Galvanometer Strom an, der bei Ablenkung der Strahlen im Entladungsrohr, sowie bei Drehen des Reflectors in eine Stellung, in welcher der Faradaycylinder nicht in der über der reflectirenden Fläche liegenden Halbkugel lag, aufhörte.

Wenn sehr langsame, d. h. sehr leicht magnetisch ablenkbare Strahlen ausser den reflectirten in den Faradaycylinder gelangten, so müsste bei Annäherung eines Magneten der Strom im Galvanometer geschwächt werden. Dies war nicht der Fall, oder vielmehr erst dann, wenn auch die reflectirten Strahlen abgelenkt wurden; dann fiel der Strom plötzlich auf Null. Langsame Strahlen gingen also in diesem Falle nicht mit in den Cylinder. Dies kann daran liegen, dass entweder 1. die secundär emittirten Strahlen nicht langsame sind, sondern eine Schnelligkeit gleicher Grössenordnung wie die reflectirten haben, oder dass 2. die emittirten langsamen Strahlen gleich in der Nähe des Reflectors absorbiert werden (dieser Fall würde etwa dem Hallwachseffect bei grösserem Gasdruck entsprechen), oder dass endlich 3. die emittirten Strahlen in einer solchen Richtung ausgehen, dass sie gar nicht in den Faradaycylinder gelangen können.

1) E. Gehreke, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 20. April 1901.

13. Um hier eine Entscheidung näher zu rücken, wurde folgender Versuch unternommen, welcher die Erklärung 2. ausschliesst. Es wurden die beiden Seiten des drehbaren Reflectors aus je einer polirten Kupferplatte gebildet; die eine derselben wurde mit einer Halbkugel aus feinem Messingdrahtnetz umgeben, welche einen Schlitz hatte, sodass die ankommenden directen Kathodenstrahlen das Netz nicht trafen. Es wurden jetzt durch Drehen des Reflectors um  $180^\circ$  verglichen die Mengen, welche den beiden Seiten durch Reflexion verloren gehen. Nimmt man für die blanke Kupferfläche diesen Verlust als ca. 50 Proc. an (vgl. p. 288), so berechnete sich aus den beobachteten Reflectorströmen der Verlust für die drahtnetzgeschützte Fläche zu ca. 35 Proc., d. h. um etwa  $\frac{1}{3}$  geringer. Dies entspricht genau dem aus der Drahtdicke und Maschenweite des Netzes vorausgesehenen Verlust, das Netz fängt  $\frac{1}{3}$  der reflectirten Strahlen wieder auf. Genau das Gleiche zeigte sich für schiefe Incidenz. Bei  $80^\circ$  Neigung zeigte die blanke Kupferfläche einen  $+$  Strom gleich dem negativen Strome bei normaler Incidenz. Sei 100 die auffallende Menge elektrisch gemessener Kathodenstrahlen, so wird die Menge 50 bei normaler Incidenz und, wie wir Grund haben anzunehmen (vgl. weiter unten), nicht viel mehr bei schiefer Incidenz reflectirt. Existirt bei schiefer Einfallswinkel ein  $+$  Strom gleicher Stärke wie  $-$  Strom bei senkrechtem Auftreffen, so heisst dies dann, dass ca. 50 Teile reflectirt und ca. 100 Teile emittirt werden, d. h. dass von der Kupferfläche 150 Teile ausgestrahlt werden. Von diesen 150 Teilen muss  $\frac{1}{3}$ , d. h. 50 Teile vom Drahtnetz, zurückgehalten werden, falls nur die aus den geometrischen Dimensionen berechnete Wirkung des Drahtnetzes stattfindet. In diesem Falle muss also die geschützte Kupferfläche durch das Drahtnetz hindurch 100 Teile emittiren, d. h. ebensoviel als auffällt, das Galvanometer muss stromlos werden. Falls dagegen die 100 emittirten Teile innerhalb des Drahtnetzes vom Gase absorbirt werden, so muss ihre Elektrizität dem Reflector erhalten und ein negativer Strom von  $100 - (50 - \frac{50}{3}) = \text{ca. } 65 \text{ Theilen} = (\text{auffallende} - (\text{reflectirte} - \text{vom Drahtnetz zurückgehaltene}) \text{ Menge})$  bestehen bleiben. Der ausgeführte Versuch zeigte, dass ersteres der Fall ist. Es folgt aus dem Experimente, dass die emittirten Strahlen jedenfalls

nicht nahe dem Reflector absorbiert werden, und dass auch wohl nicht ein dem Hallwachseffect ähnlicher Vorgang stattfindet.

14. Es bleibt von allen Erklärungen demgemäss nur die eine übrig, dass der Reflector bei dem Auftreffen von Kathodenstrahlen zu einem Emissionscentrum neuer Strahlen wird, welche eine Geschwindigkeit gleicher Grössenordnung haben wie die auftreffenden. Diese Emission findet, wie bisher gezeigt, in stärkerem Maasse bei grösserem Einfallswinkel statt, und wenn die directen Kathodenstrahlen bei einem niedrigen Entladungspotential entstehen; sie macht sich ferner bei den specifisch schweren Metallen besonders bemerkbar.

15. Von Interesse mögen einige Beobachtungen der Fluorescenzhelligkeit an einer den Reflector gleichmässig umgebenden Glaswand sein. Die Beobachtungen sind nur ganz qualitativer Art. Entladungspotential war 10000 Volt. Bei normaler Incidenz nahm die Helligkeit gleichmässig mit zunehmendem Reflexionswinkel ab. (Seitz<sup>1)</sup> giebt hierfür das cos-Gesetz aus elektrischen Messungen an.) Wenn der Einfallswinkel  $45^\circ$  betrug, war die Helligkeitsverteilung eine nahezu gleichförmige. Wenn der Reflector dagegen auf  $80^\circ$  Incidenzwinkel gedreht wurde, so nahm die Helligkeit der Fluorescenz mit wachsendem Reflexionswinkel zu und war eine ausserordentlich grosse nahe der Stelle, an welcher die Reflector-ebene die Glaswand schnitt, und wo auch jede Fluorescenz plötzlich aufhörte. Die Glaswand zeigt dort ein helles diffuses Leuchten. Je schiefer die Incidenz, um so grösser ist die Helligkeit der Fluorescenz. Wir vermuten, dass die Reflexion sich nicht stark mit dem Einfallswinkel ändert, und dass die Zunahme der Fluorescenzhelligkeit den neu emittirten Strahlen zuzuschreiben ist. Beides, Helligkeitszunahme und Emission, findet besonders bei grossen Einfallswinkeln statt.

16. Von allergrösstem Interesse ist die Frage: Findet auch bei normaler Incidenz ein derartiger positiver Effect, eine solche Emission in bemerkbarer Weise statt? Die Beantwortung dieser Frage ist deshalb so ungemein wichtig, weil im Falle ihrer Bejahung die sämtlichen bisherigen Reflexionsmessungen wertlos sein würden, und nicht nur diese, sondern

1) W. Seitz, Habilitationsschrift, Würzburg 1901.

überhaupt jede Messung, bei welcher eine Kathodenstrahlenintensität galvanometrisch gemessen wurde. Dies gälte beispielsweise auch für die bolometrischen Messungen von W. Cady<sup>1)</sup> über die Energie der Kathodenstrahlen. Wir sind in der erfreulichen Lage, mit aller positiver Bestimmtheit aussagen zu können, dass der genannte Effect bei senkrechter Incidenz der Kathodenstrahlen niemals stattfindet, zum wenigsten nicht in einem bemerkbaren Grade. Es ist dies wohl das bemerkenswerteste und merkwürdigste Resultat der vorliegenden Arbeit.

17. Im Folgenden teilen wir die diese Behauptung bekräftigenden Beobachtungen mit:

I. Erstens müssen schon die früheren Beobachtungen des einen von uns als wesentlich mit zum Beweis beiträgend angesehen werden. Dieselben haben nach zwei durchaus verschiedenen Methoden stets denselben Wert für die Grösse der Reflexion bei normaler Incidenz gegeben. Dies wäre bei Vorhandensein des so veränderlichen positiven Effectes gar nicht möglich gewesen.

II. Das Verhältniss der Reflexionsvermögen zweier Metalle für normale Incidenz wurde, wie auch früher der eine von uns bereits fand, als unabhängig gefunden von dem Entladungspotential, bei welchem die Kathodenstrahlen entstehen, und zwar diesmal in den erweiterten Grenzen von 3000 bis 30000 Volt. Bei einem Incidenzwinkel von  $50^\circ$  verändert sich dagegen das Verhältniss der Reflectorströme  $\frac{\text{Aluminium}}{\text{Platin}}$  von 10:1 bei 4000 Volt zu 3:1 bei 18000 Volt Entladungspotential, und diese Veränderlichkeit nimmt mit der Schiefe der Incidenz zu.

III. Die Grösse der Reflexion bei senkrechter Incidenz ist unabhängig von der Güte der Politur der reflectirenden Fläche, indem ein hochpolirter Metallspiegel dieselbe Reflexion zeigt, wie eine grob gesmirlgte Fläche.<sup>2)</sup> Bei einem schiefen Einfallswinkel spielt die Beschaffenheit der Oberfläche eine grosse Rolle. Während eine spiegelnde Kupferfläche einen + Strom gleich dem – Strom bei senkrechter Incidenz lieferte, zeigte unter sonst gleichen Bedingungen eine matt gesmirlgte Fläche noch negativen Strom. Grosse positive Ströme lassen sich überhaupt nur mit frisch geputzten Metallflächen erreichen.

1) W. Cady, Ann. d. Phys. 1. p. 678. 1900.

2) Vgl. H. Starke, Wied. Ann. 66. p. 56. 1898.

Nach einigem Gebrauch nimmt der positive Effect ab und kann auch ganz verschwinden.

IV. Das Verhältniss der Reflexionsvermögen zweier Metalle ergibt sich nur bei senkrechter Incidenz als genau der gleiche, vom Entladungspotential unabhängige Wert, sei es, dass es gemessen ist, aus dem Verhältniss der in einen Faraday'schen Cylinder reflectirten Elektricitätsmengen, oder aus den durch Ableitung des Reflectors durch ein Galvanometer erhaltenen Strömen. Sobald schiefe Incidenz stattfindet, sind die nach beiden Methoden erhaltenen Werte ganz verschiedene. Bei der Messung mittels des Reflectorstromes tritt jetzt der ganze positive Effect in die Messung ein. Für das Verhältniss Ag: Al ergab sich aus den Reflectorströmen bei normaler Incidenz beispielsweise das Verhältniss 2:1 unabhängig vom Druck. Bei schiefer Incidenz lässt sich dies Verhältniss, das sich mit dem Gasdruck jetzt stark ändert, gar nicht mehr bilden, weil bei einem gewissen Winkel z. B. das eine Metall bereits + Strom, das andere noch - Strom zeigt. Das Verhältniss der gleichzeitig im Faradaycylinder gemessenen Ströme änderte sich von dem dem obigen gleichen Wert 2:1 bei normaler Incidenz zu 1,3:1 bei 50° Incidenz. Ersterer Wert unabhängig vom Druck, letzterer Wert sich mit ihm verändernd; jedoch nicht sehr stark, von 1,3 bei 5000 Volt bis etwa 1,5 bei 12 000 Volt Entladungspotential. Diese, wenn auch nicht sehr bedeutenden Veränderungen lassen erkennen, dass etwas von der den positiven Effect bewirkenden secundären Emission in den Cylinder gelangt ist, was die Versuche mit der magnetischen Ablenkung nicht erkennen liessen. Es zeigt dies, dass die in den Cylinder gelangenden emittirten Strahlen eine Geschwindigkeit von der Grössenordnung derjenigen der reflectirten, d. h. auch der primären Kathodenstrahlen besitzen müssen, d. i. die unter 1. ausgesprochene Vermutung von p. 283; und dass wohl auch wegen der Kleinheit der Aenderung die eben dort unter 3. ausgesprochene Ansicht teilweise richtig ist, wofür ja auch die Beobachtung mit der Fluorescenz (p. 285) spricht.

V. Die im Folgenden mitgeteilte Messung ist nur eine Erweiterung des unter II. Gesagten. Wenn das Verhältniss der Reflexionen zweier Metalle bei senkrechter Incidenz unab-

hängig ist vom Entladungspotential, so gilt dies noch nicht ohne weiteres von den absoluten Reflexionen selbst. Die Reflexionsvermögen könnten sich ja in proportionaler Weise ändern. Um dies zu prüfen, wurde ein Metallkörper hergestellt, der einerseits eine blanke Kupferfläche, andererseits einen kleinen Faraday'schen Cylinder besass. Durch Drehung um  $180^\circ$  konnte die Stellung der beiden vertauscht und auf diese Weise unmittelbar hintereinander die vom Faradaycylinder aufgenommene Gesamtmenge  $Q$  mit der vom Kupfer absorbirten Menge (d. h. Gesamtmenge  $Q$  — reflectirter Menge  $kQ$ ) verglichen, d. h. die Reflexion an der Kupferfläche direct bestimmt werden. Bei normaler Incidenz ergab sich das Verhältniss der Galvanometerströme  $Q(1-k)/Q = (1-k)$  als

$1-k$		$k$
0,50	bei 7 000 Volt	0,50
0,49	„ 12 000 „	0,51
0,53	„ 18 000 „	0,47
0,51	„ 25 000 „	0,49

Die Zahlen zeigen die Unveränderlichkeit von  $k$  mit dem Entladungspotential. Dass  $k$  nicht den früher gefundenen Wert 0,45 hat, ist der Unterlassung der Correctionen zuzuschreiben, welche wegen des Verlustes durch das Diaphragma im Faradaycylinder, sowie wegen doppelter Reflexion nötig sind.

VI. Bei senkrechter Incidenz ist der Reflectorstrom stets ein constanter Bruchtheil der pro Secunde auffallenden Gesamtmenge, wie gross dieselbe auch sein mag; d. h. der Quotient

$$\frac{Q(1-k)}{Q} = 1-k,$$

also auch  $k$  selbst, ist unabhängig von der Intensität  $Q$  des auffallenden Kathodenstromes. Dies ist für schiefe Incidenz nicht mehr der Fall. Hier kann es sogar eintreten, dass bei einfallenden intensiven Kathodenstrahlen der Reflectorstrom bereits positiv ist, während er für ein schwaches einfallendes Bündel cet. par. noch negativ ist. Solche Beobachtungen wurden in gleicher Weise wie die sub V. angegebenen gemacht. Einige Zahlen seien angegeben:  $Q$  ist der mit dem Faradaycylinder,  $J$  der bei  $75^\circ$  Incidenz mit dem Kupferreflector ge-

gemessene Strom; beide Ströme in Scalenteilen des Galvanometers. Ein Scalenteil gleich ca.  $7 \cdot 10^{-10}$  Amp. Entladungspotential 6000 Volt.

$Q$	$J$
- 210	+ 130
- 120	+ 62
- 50	+ 8
- 40	- 4

Die Tabelle zeigt, wie mit wachsender Intensität des Kathodenstromes auch der positive Strom wächst, aber durchaus nicht proportional, indem bei  $Q = 40$  Sct.  $J$  bereits aufhört positiv zu sein. Bei senkrechter Incidenz ist dagegen das Verhältnis  $Q:J$  durchaus constant und zwar ca. 2:1, wie folgende Tabelle zeigt.

Senkrechte Incidenz. Entladungspotential 6500 Volt.

$Q$	$J$
- 225	- 110
- 100	- 50
- 60	- 30
- 30	- 16

(Anmerkung. Wie sich bei ein und demselben Metall der positive Effect bei verschiedenen Entladungspotentialen verhält, kann man daher nur bei angenähert gleichen bei senkrechter Incidenz gemessenen Stromstärken untersuchen. So ist es bei den beiden Kupfercurven auf p. 281 geschehen. Ueberhaupt gestalten sich bei schiefer Incidenz die quantitativen Verhältnisse bei verschiedenen Kathodenstrahlintensitäten verschieden, ohne hingegen ihren qualitativen Charakter, wie er im bisherigen beschrieben ist, zu ändern.)

18. Die sub I. bis VI. angegebenen Beobachtungen lassen sich kurz dahin zusammenfassen: Wir haben bei dem Auftreffen von Kathodenstrahlen auf ein Metallblech zwei Vorgänge vor uns, eine Reflexion und eine Emission. Bei senkrechter Incidenz sind beide unabhängig von der Intensität und von der Geschwindigkeit der Strahlen, von der Politur des

Metallbleches und anderen mehr. Bei schiefer Incidenz sind beide oder ist einer von ihnen von genannten Factoren abhängig.

Zwei ihrer Natur nach verschiedene Vorgänge müssen sich hiernach bezüglich des Incidenzwinkels gleich verhalten, indem beide bei senkrechtem Einfall der Kathodenstrahlen sich als in hohem Grade von äusseren Versuchsbedingungen unabhängig erweisen. Uns scheint daher erst der Specialfall dieser allgemeinen Folgerung Bedeutung zu haben, dass bei allen Incidenzwinkeln der eine Vorgang (wir bezeichnen ihn mit Reflexion), unabhängig von Politur etc., der andere Vorgang (die Emission), davon abhängig ist. Dann muss dieser letztere für senkrechte Incidenz verschwinden. Dafür sprechen auch schon in hohem Grade die Beobachtungen, welche auf p. 281 in Curven wiedergegeben sind, dass der positive Effect mit wachsendem Incidenzwinkel immer stärker hervortritt, bei senkrechter Incidenz niemals ein positiver Strom beobachtet wird, sondern immer ein negativer Strom, der (vgl. VI.) unter allen Umständen ein constanter Bruchteil der pro Secunde auffallenden Elektricitätsmenge ist, welches auch Entladungspotential, Politur, Intensität des auffallenden Kathodenstromes sein mag.

Der, wie wir meinen, einzig mögliche Schluss <sup>1)</sup> aus den sub I. bis VI. gegebenen Beobachtungen ist also der, dass bei senkrechter Incidenz eine reine Reflexion stattfindet, ohne sich darüber lagernde Emission. Je mehr man die Reflectorfläche gegen das einfallende Bündel neigt, um so mehr tritt eine mit den äusseren Versuchsbedingungen sehr variable secundäre Emission hinzu. Die Emission ist also jedenfalls eine Function des Einfallswinkels. Ob mit einer Aenderung desselben auch die Grösse der Reflexion sich ändert, diese Frage kann aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial gar nicht beantwortet werden. Da die Grösse der Reflexion bei senkrechter Incidenz sich mit Entladungspotential und Intensität der directen Strahlen nicht ändert, andererseits aber (vgl. p. 279) die Versuche mit den wenig intensiven Strahlen hohen Entladungspotentiales

1) Vgl. die „kritischen Bemerkungen“ des Hrn. J. Stark zu unserer ersten Mitteilung, sowie unsere Antwort auf dieselben. Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 4. p. 167 u. 212. 1902.

(Lenardstrahlen) zeigten, dass nur eine geringe Abnahme (10—20 Proc.) im Reflectorstrom bei Verändern der Reflector-  
neigung von 0—85° eintritt, so glauben wir, ein gleiches Ver-  
halten auch bei der Reflexion überhaupt annehmen, demnach  
auf eine Unabhängigkeit oder wenigstens nur geringe Aenderung  
der *Reflexion* mit dem Einfallswinkel schliessen zu können.  
Indessen kann dies nur mit aller Vorsicht ausgesprochen werden.

### Resultate.

Wenn wir die Ergebnisse vorliegender Untersuchung zu-  
sammenfassen, so ergeben sich folgende Resultate:

I. Bei dem Auftreffen von Kathodenstrahlen auf ein Metall-  
blech erhält man unter gewissen Umständen positive Elektrizität  
auf demselben. Dies zeigt, dass ausser dem gewöhnlichen  
Reflexionsvorgang noch eine weitere Abgabe negativer Elek-  
tricität stattfindet.

II. Die Abgabe negativer Elektrizität ist Folge einer  
sekundären Emission negativ geladener Teilchen, deren Ge-  
schwindigkeit von derselben Grössenordnung wie diejenige der  
auftreffenden Kathodenstrahlen ist.

III. Diese Emission nimmt mit der Geschwindigkeit der  
auftreffenden Kathodenstrahlen ab, mit deren Intensität zu,  
ist aber unabhängig vom Gasdruck.

IV. Die Emission wird um so grösser, je besser die  
Politur, und giebt sich um so mehr durch Eintreten eines  
positiven Reflectorstromes zu erkennen, je grösser die Dichte  
des Reflectormetalles ist.

V. Die Emission ist um so grösser, je schiefer die In-  
cidenz der auftreffenden Kathodenstrahlen ist, *und verschwindet  
vollständig bei senkrechtem Einfall.*

VI. Bei senkrechter Incidenz haben wir mithin den reinen  
Vorgang diffuser Reflexion vor uns. Dieselbe ist unabhängig  
vom Gasdruck, von der Intensität der Kathodenstrahlen, sowie  
vom Entladungspotential. Letzteres ist innerhalb der Grenzen  
3000—30000 Volt bestimmt. Auch eine Unabhängigkeit des  
Reflexionsvermögens von der Neigung der einfallenden Strahlen  
scheint uns wahrscheinlich.

VII. Die bei normaler Incidenz früher bestimmten Zahlen  
behalten ihre Bedeutung als Reflexionscoefficienten demnach

bei. Diese Coefficienten sind für eine Anzahl weiterer Metalle für normale Incidenz durch Vergleichung mit Kupfer bestimmt worden. Dieselben seien zum Schluss hier angegeben:

	Dichtigkeit	Reflexion in Proc.
Pt	21,5	72
Pb	11,3	63
Ag	10,5	59
Bi	9,9	58
Ni	8,9	48
Cu	8,5	45
Messing	8,1	43
Fe	7,7	40
Zn	7,1	40
Al	2,6	25
Mg	1,7	25

Die Zahlen zeigen, dass das Reflexionsvermögen mit der Dichte wächst, ohne dass jedoch ein bestimmtes Gesetz festzustellen wäre.

Berlin, Physik. Institut der Universität.

(Eingegangen 7. Juli 1902.)

**3. Zur Construction von Teslatransformatoren.  
Schwingungsdauer und Selbstinduction von Draht-  
spulen; von P. Drude.**

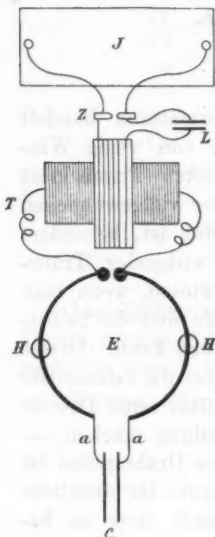
(Hierzu Taf. I.)

Bei der Construction von Teslatransformatoren handelt es sich darum, einen aus einer Drahtspule von wenig Windungen mit angelegter Endcapacität gebildeten Primärkreis in elektrische Resonanz zu bringen mit einer vielgewundenen Drahtspule ohne angelegte Endcapacität. Man ist, besonders bei der Construction grosser und kräftig wirkender Transformatoren auf zeitraubendes Probiren angewiesen, wenn man nicht die Schwingungsdauer der Secundärspule und die Selbstinduction der Primärspule im voraus berechnen kann. Dieser Zweck soll im Folgenden erfüllt werden. Ueber die rationellste Dimensionirung des Teslatransformators und über seine Theorie werde ich in einem späteren Aufsatz Mitteilung machen. — Die Kenntniss der Eigenschwingungsdauer von Drahtspulen ist auch für die Construction der neueren Apparate für drahtlose Telegraphie von Wichtigkeit, wengleich auch stets zu beachten ist, dass die elektrischen Verhältnisse sich wesentlich ändern können, wenn die Drahtspule nicht frei endigt, sondern mit Capacitäten oder geraden Drähten verbunden wird. Die dadurch hervorgebrachten Aenderungen kann man aber theoretisch abschätzen, wenn man zunächst die Schwingungsdauer einer frei endigenden Drahtspule kennt.

Ich will gleich bemerken, dass es sich hier nur um Drahtspulen in einem bestimmten Wicklungssinne, d. h. mit grosser Selbstinduction, handeln soll, da diese zunächst für die Teslatransformatoren von Bedeutung sind. — Zum Zwecke der drahtlosen Telegraphie und auch für Zimmerexperimente mit Teslatransformatoren sind unter Umständen auch Drahtspulen mit verschiedenem Wicklungssinne, d. h. kleinerer Selbstinduction, von Nutzen. Um den Stoff nicht zu sehr zu häufen, sollen diese Drahtspulen zunächst von der Behandlung ausgeschlossen bleiben.

## I. Schwingungsdauer von Drahtspulen.

1. Die experimentelle Methode bestand darin, dass die zu untersuchende Spule  $S$  inductiv erregt wurde durch die elektrischen Schwingungen eines Erregers  $E$  (Fig. 1), der aus zwei halbkreisförmig gebogenen, 3 mm dicken Kupferdrähten bestand, die eine Kreisfläche von 21 cm Durchmesser umspannten. Die Erregerdrähte waren durch zwei dicke Ebonitstützen  $H$  mit Einschnitt gehalten. An ihrem einen Ende waren sie nach unten gebogen, sodass sie dort in eine mit Petroleum gefüllte Glasschale tauchten. Dies Ende trug kleine Messingkugeln von  $\frac{1}{2}$  cm Durchmesser, deren Abstand (etwa  $\frac{1}{4}$  mm) bequem durch Verschiebung der einen Ebonitstütze  $H$  variiert werden konnte. Zwischen den Messingkugeln schlug der Erregungsfunk in Petroleum über. Sie waren verbunden mit den Enden der Secundärspule  $T$  eines Teslatransformators<sup>1)</sup>, der durch ein Inductorium  $J$  von 30 cm Schlagweite mit Quecksilberturbinenunterbrecher gespeist wurde.  $Z$  ist die Zinkfunkenstrecke zur Wellenerregung in der Primärspule des Teslatransformators,  $L$  die Leydener Flasche seines Primärkreises.



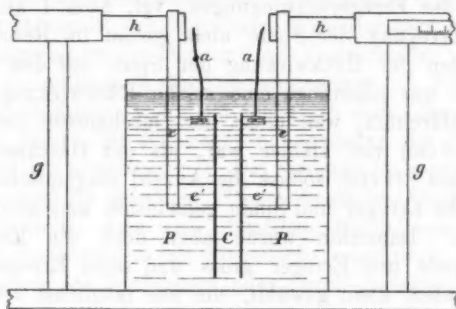
$\frac{1}{10}$  natürl. Grösse.

Fig. 1.

Das andere Ende der Erregerdrähte endete in zwei 9 cm lange,  $\frac{1}{2}$  mm dünne Kupferdrähte  $a, a$ , welche zu einem in Petroleum tauchenden Kreisplattencondensator  $C$  führten (Fig. 2).

1) Durch Zwischenschaltung eines Teslatransformators zwischen Inductor und Erregerfunkenstrecke wird die Intensität der elektrischen Wellen sehr gesteigert. Die Abmessungen des Teslatransformators, die ziemlich belanglos sind, wenn er nur genügend kräftig wirkt, waren folgende: Secundärspule 100 Windungen von 1 mm dickem (mit Isolation 2 mm dickem) Kupferdraht auf Holzcyylinder von 9 cm Durchmesser und 20 cm Höhe. Primärspule sechs Windungen auf Glascyylinder von 16 cm Durchmesser. Die Leydener Flasche  $L$  hatte 11,5 cm Durchmesser, 19 cm Höhe der Belegungen, 5 mm Glasdicke.

Ein Petroleumbad *P* für *C* ist sehr zweckmässig, weil dadurch die Distanz der Platten auf 1 mm verkleinert werden kann, ohne dass Funken- oder Büschelentladung zwischen den Condensatorplatten einsetzt. Die Capacität kann daher in viel weiteren Grenzen variirt werden, als bei Luftumgebung von *C*. Die Platten von *C* besaßen 10 cm Durchmesser, ihre Distanz konnte bis zu 5 cm vergrössert werden. Sie waren mit verticalen Ebonitstützen *e, e* befestigt an zwei Horizontalarmen *h, h*, von denen einer in guter Parallelführung messbar verschiebbar war. — Die Distanz dieser Enden der Erregerdrähte, an denen die dünnen Kupferdrähte angelötet waren, betrug 5 cm.



$\frac{1}{4}$  natürl. Grösse.

Fig. 2.

Die zu untersuchende Drahtspule *S* wurde auf Holzklötzen vertical über der Mitte des Erregerkreises je nach Umständen in Distanzen von 5—30 cm von der Erregerebene aufgestellt und an ihrem einen Ende eine Vacuumröhre angelegt. Zum Teil wurde auch die Röhre in 1—2 cm Distanz vom Spulende frei aufgestellt. Sehr zu empfehlen sind elektrodenlose, vom Glasbläser Kramer in Freiburg i/B. hergestellte Röhren mit einem dünnen Beschlag von elektrolytisch in die Röhre eingeführtem Natrium.

Wenn der Inductor im verdunkelten Zimmer in Gang gesetzt wird, und Funken zwischen den Entladungskugeln des Erregers spielen, so leuchtet im allgemeinen die an die Drahtspule *S* gelegte Vacuumröhre nicht. Nur bei einer bestimmten Distanz des Plattencondensators *C* leuchtet sie. Diese Distanz

entspricht der Resonanz<sup>1)</sup> zwischen Drahtspule und Erregerkreis.

Diese Resonanzlage des Condensators *C* wird durch Verschiebungen des einen Horizontalarmes ermittelt, an dem eine Platte von *C* befestigt ist. Die Bestimmung ist um so schärfer, je geringer die inductive Erregung (magnetische Koppelung) der Drahtspule durch den Erreger ist, d. h. je höher sie über seiner Ebene liegt, vorausgesetzt, dass schliesslich das Leuchten der Vacuumröhre nicht zu schwach wird. Eine schwache magnetische Koppelung zwischen beiden Systemen ist aber auch schon deshalb notwendig, weil sonst (abgesehen von der Dämpfung der Erregerschwingungen, vgl. Anm. 1 auf p. 296) maximale Erregung der Spule nicht genau im Resonanzfalle eintritt wegen der Rückwirkung der Spule auf den Erregerkreis. Nun war allerdings eine solche Rückwirkung deshalb nicht zu befürchten, weil meist der Durchmesser der Drahtspulen (2–3 cm) viel kleiner war, als der Durchmesser des Erregerkreises (21 cm), sodass die Anzahl magnetischer Kraftlinien, welche Erreger und Spule gemeinsam umschlingen, nur gering war. Immerhin wurde aber doch die Entfernung zwischen Spule und Erreger gross und seine Erregerfunkenstrecke ziemlich klein gewählt, um nur möglichst schwaches, soeben noch gut einstellbares Leuchten der Vacuumröhre zu erzielen. Denn falls sie stärker leuchtet, so hat sie wegen der vergrösserten elektrischen Leitfähigkeit ihres Gasinhaltes eine merkliche Capacität, und wenn diese an das eine Ende der Drahtspule angelegt wird, so verlangsamt sich dadurch ihre Schwingungsdauer im Vergleich zu einer Spule mit zwei freien Enden, allerdings nur wenig.

So ergab sich bei einer Spule von 30 cm Länge und 1,7 cm Durchmesser, die aus 100 Windungen von 1 mm dickem

1) Dies würde nicht streng gelten, wenn die Dämpfung der Erregerschwingungen sehr bedeutend wäre (vgl. M. Wien, Wied. Ann. 58. p. 725. 1896). Sie ist aber so klein, dass sie hier vernachlässigt werden kann. So berechnet sich aus der von mir am Erreger ohne angelegte Endcapacität gefundenen Dämpfung  $\gamma = 0,15$  (P. Drude, Wied. Ann. 60. p. 17. 1897)  $k = 0,05 n$  in der Wien'schen Bezeichnung. Wenn nun auch die Dämpfung bei angelegtem Endcondensator grösser sein kann, so würde sie doch erst Einfluss gewinnen ( $\frac{1}{2}$  Proc.), wenn sie dreimal grösser wäre, d. h. wenn  $\gamma = 0,45$  wäre, und das ist sicher nicht der Fall.

blanken Kupferdraht bestand, der Resonanzabstand  $d$  der Platten des Condensators  $C$  zu  $d = 18,7$  mm, d. h.  $\frac{1}{2} \lambda = 286$  cm, wenn die Röhre stark leuchtete; dagegen zu  $d = 21,0$  mm, d. h.  $\frac{1}{2} \lambda = 277$  cm, wenn die Röhre nur schwach leuchtete. Der Einfluss der Capacitätsvermehrung der Spule durch Leuchten der Röhre ist um so weniger zu fürchten, je länger die Eigenwellenlänge  $\lambda$  der Spule ist.

Die Resonanzlagen des Condensators  $C$  wurden mehrere Male (meist 6 mal) eingestellt und die Distanz der Condensatorplatten auf einer Teilung mit Nonius auf  $\frac{1}{10}$  mm genau abgelesen.<sup>1)</sup> Der Versuch mit einer Spule wurde erst abgebrochen, nachdem sich dieselben Einstellungen ergeben hatten, wenn die Intensität der inductiven Erregung oder der Erregerschwingungen, oder die Distanz<sup>2)</sup> der Vacuumröhre vom Spulenende, und damit auch die Leuchtintensität der Vacuumröhre, ein wenig verändert war, um sicher zu sein, dass die Capacität der Röhre die Eigenschwingungsdauer der Spule nicht mehr merklich beeinflusste.<sup>3)</sup> Die Spulenenden waren oft durch kleine Drahtstifte gehalten. Durch besondere Controlversuche war festgestellt, dass sich dieselben Einstellungen ergaben, wenn die Spulenenden mit Siegelack festgekittet, oder durch Einkerbungen im Spulenkern oder durch Zwirnfaden gehalten wurden.

Die Schwingungsdauern, die zu jeder Distanz der Condensatorplatten  $C$  gehörten, wurden durch Aichung des Apparates in folgender Weise gewonnen:

Nach Fortnahme der Drahtspule  $S$  wurde 15 cm über der Ebene der Erregerdrähte eine 7 m lange, straff gespannte Leitung  $D$  von zwei blanken, 1 mm dicken Kupferdrähten aus-

1) Auf der Teilung konnte man auch  $\frac{1}{50}$  mm durch Ablesung mit einer Lupe noch schätzen.

2) Bei der grossen Intensität der elektrischen Schwingungen konnte z. B. bei einer 16 cm langen Spule diese Distanz 3 cm betragen, selbst wenn das untere Spulenende 15 cm, das obere also 31 cm über der Erregerebene lag.

3) Auch wenn anstatt des Leuchtens der Vacuumröhre eine kleine am Ende der Spule angelegte Funkenstrecke als Wellenindicator benutzt wurde, ergeben sich dieselben Resonanzentfernungen  $d$  der Condensatorplatten. Funkenstrecken sind aber nicht so empfindliche Indicatoren, als Vacuumröhren.

gespannt (Fig. 3). Ihre Distanz betrug 2,7 cm. Sie waren nach der Erregerfunkenstrecke zu (Anfang der Leitung *D*) leitend verbunden. Nach dem anderen Ende zu waren sie leitend verbunden durch einen verschiebblichen Metallbügel *B*. Derselbe wurde (im verdunkelten Beobachtungsraume) mit der Hand so verschoben, dass eine etwa in der Mitte zwischen *B* und dem Anfang der Leitung über *D* gelegte Vacuumröhre *V* maximal leuchtete. Dies tritt dann ein, wenn die Leitung *D* in Resonanz<sup>1)</sup> steht mit den Schwingungen des Erregers *E*. Zu jeder Distanz der Platten des Condensators *C* gehört also eine bestimmte Resonanzlage von *B*. Wegen der schwachen magnetischen Koppelung zwischen *E* und *D* sind diese Resonanzlagen sehr scharf (auf  $\frac{1}{4}$  Proc. bis  $\frac{1}{2}$  Proc. der Distanz von Anfang der Leitung *D* bis zum Bügel *B*) zu ermitteln. Die halbe Wellenlänge der elektrischen Schwingung ist gleich der Distanz des Bügels *B* vom Anfang der Leitung vermehrt<sup>2)</sup> um die Bügellänge und um einen kleinen Zusatz, der durch die Capacität der leuchtenden Vacuumröhre herbeigeführt wird. Letztere war hier merklicher, weil ich mich beim Beobachten langer Wellen so weit (3 m) von der Vacuumröhre entfernen musste, dass ich sehr schwaches Leuchten der Röhre nicht mehr wahrgenommen hätte. Beide Correctionen kann man exact

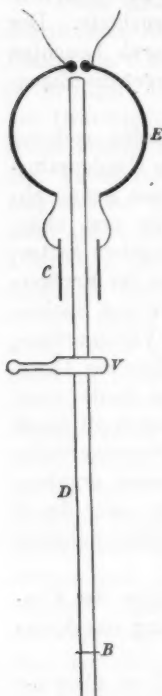


Fig. 8.

dadurch bestimmen, dass man (bei kürzeren Wellen) *V* liegen lässt und *B* weiter nach hinten auf eine zweite Resonanz-

1) Die magnetische Koppelung zwischen Erreger *E* und Leitung *D* ist wegen des grossen Abstandes zwischen *E* und *D* und wegen des kleinen relativen Abstandes der beiden Drähte *D* so schwach, dass eine Rückwirkung von *D* auf *E* nicht merkbar ist, sodass die Stelle von *B*, für welche *V* maximal leuchtet, wirklich der Resonanz entspricht. Dies wurde dadurch bewiesen, dass diese Lagen von *B* nicht abhingen von Veränderung der Distanz zwischen *D* und *E*.

2) Vgl. P. Drude, Wied. Ann. 60. p. 14. 1897.

lage schiebt. Die Distanz der ersten und zweiten Resonanzlage von  $B$  ist genau eine halbe Wellenlänge. So wurde diese Correction als Zusatz von 9 cm erhalten.<sup>1)</sup> Zwar hängt sie etwas von der Wellenlänge selbst ab, indes ist diese Variation so gering, dass sie als innerhalb der Beobachtungsfehler fallend ( $\frac{1}{4}$  Proc.) vernachlässigt werden konnte. Diese Aichung des Erregers wurde stets unmittelbar vor und nach Beobachtung der Spulen  $S$  vorgenommen. Die Aichungsergebnisse änderten sich merklich nur dann, wenn der Plattencondensator  $C$  auseinander genommen und wieder zusammengesetzt wurde. Folgende Tabelle enthält die Resultate.  $d$  bedeutet die Distanz der Platten des Condensators in Millimetern ausgedrückt,  $\frac{1}{2}\lambda$  die zugehörige halbe Wellenlänge der Erregerschwingung in Centimetern.

Abhängigkeit der Wellenlänge  $\lambda$  des Erregers von der Distanz  $d$  der Condensatorplatten.

$d$ (mm)	3	5	7	9	11	13	15	17	19	22	26	31	39	50
$\frac{1}{2}\lambda$ (cm)	585	467	408	369	343	324	309	296	287	274	262	251	237	226

Dem absoluten Betrage nach kann  $d$  um  $\frac{1}{10}$  mm falsch sein, weil es schwierig ist, den absoluten Betrag von  $d$  genau zu messen.<sup>2)</sup> Es kommt aber auf ihn gar nicht an, sondern

1) 8 cm entfallen bei dieser Correction auf die Nähe des Holzmaassstabes (2 cm), über den die Paralleldrähte gespannt waren. Denn wurde diese Distanz von 2 cm auf  $6\frac{1}{2}$  cm gesteigert, so ergab sich nur 6 cm Zusatzcorrection, anstatt 9 cm. Die Bügelverkürzung bringt daher 3 cm, die Capacität der leuchtenden Vacuumröhre auch 3 cm, die Nähe des Holzmaassstabes 3 cm. Die Zusatzcorrection (9 cm), welche im Folgenden stets angewendet ist, ergibt die richtige Wellenlänge in freier Luft, weil die Nähe von Holz für die hinteren Teile der Secundärleitung vermieden war.

2) Bis auf  $\frac{1}{10}$  mm sind die absoluten Werte von  $d$  etwa richtig. Bei genügend grosser Capacität von  $C$ , d. h. genügend kleinem  $d$  muss  $\frac{1}{2}\lambda$  proportional zu  $\sqrt{C}$ , d. h. umgekehrt proportional zu  $\sqrt{d}$  sein. Für  $d = 3, 5, 7$  mm ergibt sich  $\frac{1}{2}\lambda \cdot \sqrt{d}$  zu 1012, 1043, 1078; diese Inconstanz liegt daran, dass die Annäherungsformel  $C = r^2/4d$ , wo  $r$  der Radius der Platten des Condensators ist, zu ersetzen ist durch die strengere Formel (vgl. z. B. F. Kohlrausch, Leitfad. d. prakt. Phys. 8. Aufl. p. 409)

$$C = r^2/4d + r/4\pi \left( \lognat \frac{16\pi r(d+\delta)}{d^2} - 1 + \frac{\delta}{d} \lognat \frac{d+\delta}{\delta} \right),$$

nur darauf, dass ein bestimmtes  $d$ , welches bei der Aichung an der Teilung abgelesen wird, die an dem Horizontalarme der einen Platte des Condensators  $C$  angebracht ist, genau dieselbe Distanz der Condensatorplatten bei der Messung der Spulen  $S$  ergibt, und das ist der Fall, wenn zwischen Aichung und Beobachtung der Spulen der Condensator  $C$  nicht auseinander genommen wird und nur kurze Zeit<sup>1)</sup> zwischen beiden Beobachtungsreihen verstreicht. Wie schon oben gesagt, sind die Condensatorplatten an zwei verticale Ebonithalter  $a, e$  an-

wobei  $\delta$  die Plattendicke bedeutet. Es ist  $\delta = 1$  mm,  $r = 5$  cm. Dieser Wert ist noch mit  $\sqrt{\epsilon}$  zu multipliciren, falls  $\epsilon$  die Dielektricitätsconstante des Petroleums ist. Dieselbe ergab sich zu  $\sqrt{\epsilon} = 1,41$ , da in diesem Verhältnis die vom Erreger erzeugten Wellen standen, wenn der Condensator  $C$  mit Petroleum, bez. mit Luft umgeben war. Berechnet man  $C$  nach obiger Formel und multiplicirt mit 1,41, so erhält man

$d$	3	5	7	9	11	13	15	17	19	22	26	31	39
$\frac{1}{2} \lambda / \sqrt{C}$	85,6	85,9	86,5	87,2	88,3	89,4	90,7	90,5	91,7	92,4	93,9	96,1	98,5

d. h. es ist thatsächlich  $\frac{1}{2} \lambda \sim \sqrt{C}$ , die Abweichung bei grösseren Werten von  $d$  liegt wesentlich daran, dass die Formel für  $C$  dann immer noch zu ungenau ist. Das regelmässige Wachsen der Zahlen  $\frac{1}{2} \lambda : \sqrt{C}$  spricht zugleich für die Zuverlässigkeit der Beobachtungen. Legen wir den Wert 85,6 für  $d = 3$  mm zu Grunde, so müsste nach der Formel  $\lambda = 2 \pi \sqrt{L \cdot C}$ , wo  $L$  die Selbstinduction des Erregerkreises ist, diesen Wert haben  $L = 744$  cm. Nach M. Wien (Wied. Ann. 53. p. 931. 1894) ist nun für einen Draht der Länge  $l$ , der Dicke  $2 \varrho$ , der eine Kreisfläche vom Radius  $r$  umspannt:  $L = 2 l (\lognat 8 r / \varrho - 2)$ . Hier ist  $l = 2.32$  cm zu setzen, da jede Erregerhälfte 32 cm lang war,  $2 r = 21$  cm,  $\varrho = 0,15$  cm. Zu diesem Werte von  $L$  ist noch die Selbstinduction der beiden  $\frac{1}{2}$  mm dicken, 9 cm langen Drähte  $a$  zu addiren. Für zwei parallele Drähte der Länge  $l'$ , der Dicke  $2 \varrho'$ , deren relativer Abstand  $d'$  beträgt, ist (vgl. P. Drude, Physik des Aethers, p. 364)  $L' = 4 l' \lognat d' / \varrho'$ . Hier ist zu setzen  $l' = 9$ ,  $\varrho' = 0,025$ ,  $d' = 5$ . Daher folgt in Summa  $L = 554 + 188 = 742$  cm. Diese genaue Uebereinstimmung mit der aus  $\frac{1}{2} \lambda$  und  $C$  erhaltenen Zahl von  $L$  (744 cm) ist aber insofern etwas zufällig, als die Drähte  $a$  nicht genau geführte Paralleldrähte wegen ihrer Verbindung mit den Condensatorplatten sein konnten.

1) Wenn der Condensator  $C$  mehrere Tage in Petroleum stehen bleibt, so biegen sich merklich die 7 mm dicken, 15 mm breiten, 12 cm langen Ebonitarms, welche die Platten des Condensators tragen. Innerhalb der Beobachtungszeit zwischen zwei Aichungen (2 Stunden) trat aber solche Biegung nicht merklich ein.

geschraubt und diese wiederum an zwei horizontale Metallarme  $h, h$ , welche in Schlittenführungen auf isolirenden Glasstützen  $g, g$  ruhen (Fig. 2). Bei der Resonanzeinstellung auf eine zu beobachtende Spule  $S$  wurde nun der eine (eventuell durch Mikrometerschraube) verschiebbliche Horizontalarm mit der Hand gefasst, d. h. zur Erde abgeleitet. Dadurch kann die Capacität des Condensators  $C$  etwas grösser sein, als wenn beide Horizontalarme isolirt sind. Allerdings wird dies nur

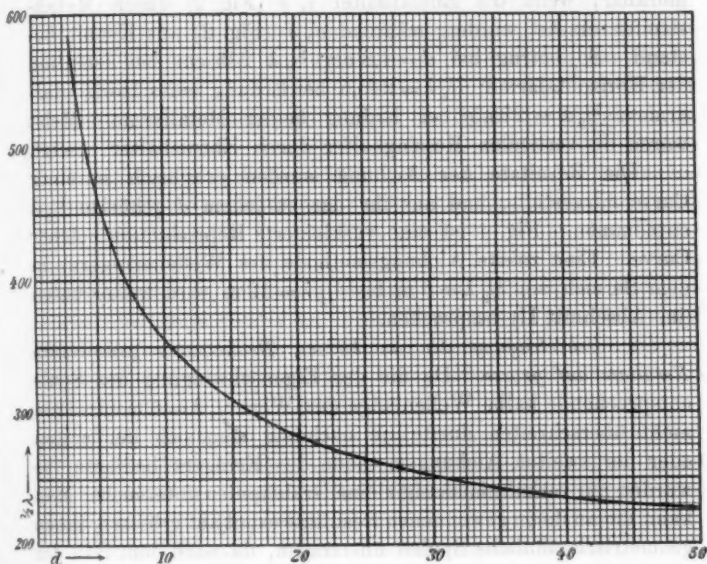


Fig. 4.

merklich werden, wenn die Distanz der Condensatorplatten  $C$  gross ist (5 cm), d. h. die Capacität klein. Ob dies merklich ist, oder nicht, kann bei der Eichungsmethode dadurch leicht erkannt werden, ob die Resonanzlagen des Bügels  $B$  andere werden, wenn die Horizontalarme der Platten des Condensators  $C$  isolirt oder zur Erde abgeleitet sind. Bei einer Plattendistanz  $d = 4,8$  cm war  $\frac{1}{2} \lambda = 224,5$  cm, falls beide Horizontalarme isolirt waren;  $\frac{1}{2} \lambda = 225,0$  falls ein Horizontalarm zur Erde abgeleitet wurde;  $\frac{1}{2} \lambda = 227,0$  falls beide Horizontalarme ge-

erdet wurden. Bei kleineren Plattendistanzen  $d$  waren die Aenderungen von  $\frac{1}{2}\lambda$  durch Erdung der Horizontalarme kleiner bez. unmerklich. Da bei der Beobachtung der Spulen nur ein Horizontalarm geerdet wird und die Distanz  $d$  fast stets kleiner als 3 cm war, so ist daher die dadurch hervor-gebrachte Capacitätsänderung zu vernachlässigen, falls man die Genauigkeit der Messungen nicht höher als  $\frac{1}{4}$  Proc. treiben will. — Dagegen waren derartige Capacitätsvermehrungen sehr merkbar, wenn die Ebonithalter  $e, e$  (Fig. 2) durch Metallstreifen ersetzt wurden, während  $e', e'$  (Fig. 2) aus Ebonit bestand. So betrug bei  $d = 4,8$  cm  $\frac{1}{2}\lambda = 235$  cm bei Isolation der Horizontalarme;  $\frac{1}{2}\lambda = 245,5$  bei Erdung eines Horizontalarmes;  $\frac{1}{2}\lambda = 275,5$  bei Erdung beider Metallarme. Meist waren die verticalen Messinghalter durch Ebonithalter ersetzt.

Die Resultate der Aichung wurden graphisch in einer Curve dargestellt, und aus ihr das zu jedem  $d$  gehörige  $\frac{1}{2}\lambda$  entnommen. Fig. 4 ist eine verkleinerte Reproduction solcher Curve. Eine zweite Aichungsmethode des Wellenerregers, in dem Bereich von  $\frac{1}{2}\lambda = 6$  m bis  $\frac{1}{2}\lambda = 12$  m wird weiter unten (im Abschnitt II) besprochen.

2. *Uebertragung der an kleinen Drahtspulen gewonnenen Resultate auf grosse.* Da die der Eigenschwingung der Spule entsprechende halbe Wellenlänge den Wert  $\frac{1}{2}\lambda = 6$  m bis 12 m nicht überschreiten durfte, je nachdem man sich der ersten oder der zweiten Aichungsmethode des Erregers bediente, so wurden nur verhältnismässig kleine Drahtspulen untersucht. Man kann die an ihnen gewonnenen Resultate exact auf grössere, ihnen geometrisch ähnliche Spulen übertragen, da nach dem Bau der Maxwell'schen Differentialgleichungen des elektromagnetischen Feldes *die Perioden der Eigenschwingungen geometrisch ähnlicher Systeme der Länge entsprechender Strecken proportional ist.*<sup>1)</sup>

3. *Einfluss der Natur des Spulenkernes und der Spulenumgebung auf die Eigenperiode der Spule.* Wickelt man einen bestimmten Draht in durchaus gleicher geometrischer Anordnung auf Cylinder von verschiedenem Material, so wächst die *Eigenperiode der Spule mit der Dielektricitätsconstante des Spulenkernes*, aber langsamer als proportional zur Quadratwurzel aus

1) M. Abraham, Wied. Ann. 66. p. 442. 1898.

seiner Dielektricitätsconstante. Dies ist leicht verständlich, da die Spulenperiode proportional mit der Quadratwurzel der Dielektricitätsconstante der Umgebung zunehmen muss, wenn die Spule in einem unbegrenzten homogenen Medium liegt. Die elektrische Grundschwingung auf einer Spule erfolgt nun in der Weise, dass in der Mitte ihrer ganzen Drahtlänge die Stromstärke ein Maximum der Schwingungsamplitude besitzt, dagegen das Potential an den Spulenenenden. Diese zeigen daher periodisch positive und negative freie elektrische Ladung. Die zwischen den Spulenden sich ausspannenden elektrischen Kraftlinien verlaufen vorzugsweise im Aussenraum der Spule, zum kleinen Teil aber auch im Innenraum der Spule, und zwar letzteres um so mehr, je kürzer die Spule im Vergleich zu ihrem Durchmesser ist. Wird nun die Dielektricitätsconstante im Innenraum der Spule erhöht, so muss wegen der im Innenraum der Spule verlaufenden elektrischen Kraftlinien die Capacität zwischen den Spulenenenden wachsen, daher die Eigenperiode der Spule wachsen, wenn die Dielektricitätsconstante des Spulenkernes grösser wird, und zwar dies um so mehr, je kürzer die Spule relativ zu ihrem Durchmesser ist. *Spulen auf Hohlcylindern isolirender Substanzen haben daher auch kürzere Eigenperioden, als Spulen auf Vollecylindern*, natürlich um so mehr, je dünner der Hohlcylinder ist.

*Wird die Spule anstatt in Luft in ein Bad von isolirender Flüssigkeit (Petroleum) getaucht, so wächst daher (wegen der im Aussenraum der Spule verlaufenden elektrischen Kraftlinien) wiederum ihre Eigenperiode.*

Einige Beispiele mögen diese Sätze illustriren:

Aus 1 mm dickem, blanken Kupferdraht wurde eine Spule von 15 mm innerem Durchmesser und 26 cm Höhe in 100 Windungen hergestellt. Bezeichnet man die Wellenlänge, welche ihrer elektrischen Eigenschwingung in Luft entspricht, mit  $\lambda$  ( $\lambda = 3 \cdot 10^{10} \cdot T$ , falls  $T$  die Eigenperiode ist), so ergab sich, falls die Spule in Luft lag,  $\frac{1}{2} \lambda = 276$  cm. Wurde aber die Spule in ein mit Petroleum gefülltes Glasgefäss von 11 cm Weite eingesenkt, so ergab sich  $\frac{1}{2} \lambda = 360$  cm. Das Verhältniss der Wellenlängen  $360/276 = 1,31$  ist noch etwas kleiner, als die Quadratwurzel aus der Dielektricitätsconstante  $\sqrt{\epsilon} = 1,41$  des Petroleums, weil die

Spule zum Teil, (auf 2 cm Länge) noch aus dem Petroleum herausragte. Wurde die Spule dann wieder aus dem Petroleum genommen und auf eine Glasröhre von 15 mm äusserem Durchmesser und 1,2 mm Wandstärke aufgeschoben (ohne dass dabei die Ganghöhe oder Länge der Spule verändert wurde), so ergab sich  $\frac{1}{2}\lambda = 290$ . Die geringe Vergrösserung des  $\frac{1}{2}\lambda$  von 276 auf 290 entsteht durch die wenigen elektrischen Kraftlinien der Spule, welche in der Glaswand parallel zur Spulenaxe verlaufen. Wurde nun ins Innere der Glasröhre Petroleum gegossen, so vergrösserte sich die Eigenwellenlänge  $\lambda$  der Spule nicht merklich (weil die Spule sehr lang und die Glaswand ziemlich dick im Vergleich zum Spulendurchmesser ist), wurde dagegen destillirtes Wasser in die Glasröhre eingegossen, so vergrösserte sich  $\frac{1}{2}\lambda$  auf 354 cm. — Nun wurde das Wasser wieder ausgegossen und die leere Glasröhre mit aufgewickelter Spule in der Mitte eines im Lichten 23 cm hohen, 4,7 cm weiten Cylinders aus 3 mm dickem Glase aufgestellt. Es ergab sich  $\frac{1}{2}\lambda = 320$  cm. Die Vergrösserung von 290 cm auf 320 cm entsteht durch die elektrischen Kraftlinien im Aussenraum der Spule, welche teilweise in der Wand des äusseren Glaszylinders verlaufen. Wurde nun in diesen Petroleum eingegossen, so vergrösserte sich  $\frac{1}{2}\lambda$  weiter auf  $\frac{1}{2}\lambda = 340$  cm. Wird aber der äussere Glaszylinder weiter gewählt (11 cm Durchmesser), so ergibt Petroleumfüllung  $\frac{1}{2}\lambda = 364$  cm.

Als anderes Beispiel will ich eine Spule wählen, welche kurz im Vergleich zu ihrem Durchmesser ist. Auf einen Ebonitecylinder von 5,9 cm Durchmesser und 2,7 cm Höhe wurde aus isolirtem 1 mm dickem Kupferdrahte, der mit Isolation 2 mm dick war, eine Spule aus 10 Windungen gewickelt<sup>1)</sup>; die einzelnen Windungen waren dicht aufeinander geschoben, sodass die Höhe der Spule 2 cm betrug. Die Länge des Kupferdrahtes betrug 192 cm. Eine genau gleich hergestellte Spule derselben Länge wurde auf einem gut trockenen Eichenholzcyylinder von denselben Dimensionen gewickelt. Sodann wurden beide Spulenkerne hohl gedreht, sodass die

1) Die Enden der Spule wurden durch kleine Einkerbungen im Ebonitecylinder festgehalten.

Spulen auf Hohlcylindern von  $1\frac{1}{2}$  mm Wandstärke (beim Ebonit) bez.  $3\frac{1}{2}$  mm Wandstärke (beim Holz) lagen. Es ergaben sich folgende Eigenwellenlängen:

	$\frac{1}{2}\lambda$
Ebonithohlcylinder	365 cm
Holzhohlcylinder	386
Ebonitvolleylinder	406
Holzvolleylinder	440

Hiernach muss Holz eine grössere Dielektricitätsconstante als Ebonit haben. Dies ist nun in der That der Fall, wie ich direct constatiren konnte, indem ich  $\frac{1}{2}$  mm dünne, aus demselben Holz- bez. Ebonitstück geschnittene Platten zwischen die 3 mm im Durchmesser haltenden Platten eines Condensators brachte<sup>1)</sup>, welcher nach der von mir früher beschriebenen Methode<sup>2)</sup> in die Resonanzleitung eines kleinen Blondlot'schen Erregers eingeschaltet wurde, welcher elektrische Schwingungen von 73 cm Wellenlänge, in Luft gemessen, erzeugte.

Der Condensator zeigte die grösste Capacität (und deutliche elektrische Absorption) für die senkrecht zu den Fasern geschnittene Holzplatte, geringere Capacität (und keine elektrische Absorption) für die parallel zu den Fasern geschnittenen Holzplatten und die kleinste Capacität für die Ebonitplatte. Die Dielektricitätsconstante des Ebonits ist nur wenig kleiner, als die der parallel zu den Fasern geschnittenen Holzplatten, dagegen beträchtlich kleiner als die Dielektricitätsconstante der senkrecht zu den Fasern geschnittenen Holzplatte. Die Dielektricitätsconstante des Holzes ist also parallel zu den Fasern am grössten, und auch senkrecht zu den Fasern noch grösser, als die Dielektricitätsconstante des Ebonits. Damit steht im Einklang die von Righi<sup>3)</sup> und Mack<sup>4)</sup> am Holz ge-

1) Die Platten hatten folgende Dicken:

Holz, senkrecht zu den Fasern	0,428 mm
Holz, parallel zu den Fasern	0,442
Holz, parallel zu den Fasern	0,475
Ebonitplatte	0,465

Sie passten knapp zwischen die Condensatorplatten.

2) P. Drude, Wied. Ann. 61. p. 466. 1897.

3) A. Righi, Mem. R. Acc. della Sc. Bologna 4. p. 487. 1894; Wied. Ann. 55. p. 389. 1895.

4) K. Mack, Wied. Ann. 54. p. 342. 1895.

fundene elektrische Doppelbrechung. Letzterer hat speciell am Tannenholz<sup>1)</sup> die beiden elektrischen Brechungsexponenten beobachtet:

$$n_1 = 1,75, \quad n_2 = 3,06 \text{ senkrecht zu den Fasern}$$

$$n_3 = 2,15, \quad n_4 = 4,62 \text{ parallel zu den Fasern.}$$

Genauer<sup>2)</sup> gemessen habe ich die Dielektricitätsconstante des Holzes nicht, weil man nach der benutzten Methode das Holz in eine Flüssigkeit gleicher Dielektricitätsconstante hätte einlagern müssen, wobei man nicht sicher die Veränderung beurteilen kann, den die Dielektricitätsconstante des Holzes durch capillares Einsaugen der Flüssigkeit erfährt. Dagegen habe ich die Dielektricitätsconstante des Ebonits nach dieser Art Nullmethode<sup>3)</sup> (durch Einlagern in Benzol-Acetonmischungen) bestimmt zu  $\epsilon = 2,79$ , und zwar ergab sich genau der gleiche Wert an zwei Ebonitstücken verschiedener Herkunft, die zu den Spulenkernen gedient haben, und zwar sowohl in Richtung parallel zur Axe der Ebonitcylinder, als in der dazu senkrechten Richtung.

Auch die elektrische Absorption des Holzes in Richtungen parallel zur Faser machte sich an den Spulen deutlich bemerkbar<sup>4)</sup>, indem die Spule auf dem Holzvollcylinder dem Erregerkreise mehr (auf 17 cm) genähert werden musste, als die Spule auf dem Ebonitvollcylinder (deren Abstand 21 cm vom Erregerkreis betrug), um gleich deutliches Ansprechen der Vacuumröhre im Resonanzfalle zu erzielen. Selbst die Spule auf dem dünnen Holzhohlcylinder wurde vom Erreger noch merklich schwächer inductiv erregt, als die Spulen auf den Ebonitcylindern. *Für die beste Construction der Tesla-transformatoren sind daher Spulenkerne aus Holz zu vermeiden, und am besten gar keine Spulenkerne<sup>5)</sup> oder Kerne aus Ebonit- oder allenfalls auch Glaskerne (oder Röhren) zu verwenden.<sup>6)</sup>*

1) l. c. 56. p. 729. 1895.

2) Roh beurteilt liegen die beiden Dielektricitätsconstanten von Eschenholz bei den Werten, die von Mack für Tannenholz angegeben sind.

3) Vgl. H. Starke, Wied. Ann. 60. p. 629. 1897; K. F. Löwe, Wied. Ann. 66. p. 402. 1898.

4) Bei sehr langen, dünnen Spulen weniger, als bei kürzeren, weiteren.

5) Durch einige schmale Ebonitstangen, oder auch dünne Metallstangen kann der Spule Halt gegeben werden.

6) Auch Pappröhren absorbiren etwas.

Wenn man einen guten Leiter in das Innere der Spule bringt, so wird die Intensität ihrer Erregung natürlich auch sehr vermindert und zugleich wird die Eigenwellenlänge der Spule kürzer. So verringerte sich bei der Spule auf dem Holzhohlzylinder  $\frac{1}{2}\lambda$  von 386 cm auf  $\frac{1}{2}\lambda = 344$  cm, als ein 3 cm hoher,  $\frac{1}{2}$  mm dicker Messinghohlzylinder von 5,2 cm äusserem Durchmesser in das Spuleninnere eingeführt wurde und zugleich musste die Spule von 17 cm bis auf 1 cm dem Erregerkreise genähert werden, um wieder deutliches Ansprechen der Vacuumröhre zu erhalten. Wurde in den mit dünnerem isolirtem Draht bewickelten Ebonithohlzylinder (Drahtlänge 226,5 cm) dieser Messingcylinder eingeführt, so verringerte sich  $\frac{1}{2}\lambda$  von 567 cm (ohne Messingcylinder) auf  $\frac{1}{2}\lambda = 415$  cm (mit Messingcylinder). Beide Resultate, sowohl die Schwächung der Erregung, als die Verkleinerung der Eigenperiode sind zu erklären durch den von der Spule im Messingcylinder (tertiär) inducirten Strom, welcher dem Spulenstrom entgegen gerichtet fliesst und daher auch kleinere Selbstinduction für die Spule hervorbringt (wie der Secundärstrom eines Transformators).

Dieselben Veränderungen in  $\lambda$  ergeben sich bei diesen kurzen Spulen bei Veränderung der Natur des Spulenkerneln, wie bei der oben p. 303 behandelten langen Spule, nur sind alle Wirkungen noch deutlicher, weil die Spule kurz und weit ist, daher mehr elektrische Kraftlinien das Spuleninnere durchsetzen (vgl. oben p. 303). Wenn z. B. die Spule mit dem Holzhohlzylinder ( $\frac{1}{2}\lambda$  ursprünglich 386 cm) auf ein 6 cm hohes Becherglas von 1 mm Wandstärke aufgeschoben wurde (mit dem Holzcyylinder), so wuchs  $\frac{1}{2}\lambda$  auf 397 cm. Wurde nun Petroleum in das Becherglas gegossen, so wuchs  $\frac{1}{2}\lambda$  weiter auf 412 cm (während oben p. 304 bei der engen Spule die Einführung von Petroleum in das Glasrohr nichts ausmachte). Wurde anstatt Petroleum Wasser in das Becherglas gegossen, so wuchs sogar  $\frac{1}{2}\lambda$  auf 511 cm.

Wurde in den die Spule tragenden Ebonithohlzylinder ein bis auf 1 mm Spielraum passender Holzkern (Weissbuche) eingesetzt, so wuchs  $\frac{1}{2}\lambda$  von 365 cm auf 411 cm, d. h. die Spule nimmt dann eine mittlere Stellung ein zwischen der auf dem Ebonitvolleylinder und der auf dem Holzvolleylinder.

Verringert man die Länge der Spule, indem man auf den Ebonithohlzylinder entweder weniger Windungen oder dieselbe

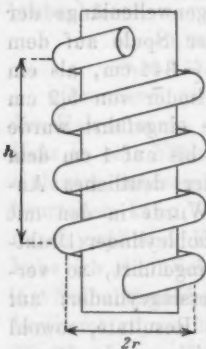


Fig. 5.

Windungszahl von dünnerem Draht wickelt, so verringert sich der Einfluss der Einfügung des Holzkernes, weil bei einer kurzen Spule die im Innenraum der Spule verlaufenden elektrischen Kraftlinien um so mehr am Spulenmantel, d. h. im Ebonithohlzylinder, verlaufen, je näher sich die Spulenenden kommen, d. h. je kürzer die Spule ist. Folgende Tabelle giebt darüber Aufschluss: Es bedeutet  $h$  die Höhe der Spule (d. h. die Distanz der Mitten ihrer Endwindungen, vgl. Fig. 5),  $2r$  ihren mittleren Durchmesser (der dadurch gefunden wird, dass  $2r\pi \cdot n = l$ , falls  $n$  die Windungszahl und  $l$  die Länge des Spulendrahtes bedeutet), ferner ist  $\lambda_1$  die Eigenwellenlänge der auf dem Ebonithohlzylinder gewickelten Spule,  $\lambda_2$  die Eigenwellenlänge nach Einsetzung des Holzkernes.

Einfluss eines Holzkernes im Ebonithohlzylinder.

$h$	$\frac{h}{2r}$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$
2,0 cm	0,32	365	411	1,13
1,2	0,20	567	627	1,10
1,0	0,16	508	549	1,08
0,66	0,11	402	417	1,04
0,55	0,09	360	379	1,05

4. Einfluss der Drahtisolation auf die Eigenperiode der Spule. Dünne Isolation mit Seide übt keinen Einfluss auf die Eigenperiode der Spule aus, dagegen erhöht dickere Isolation die Eigenperiode um 1–4 Proc., nämlich um so mehr, je kürzer die Spule im Vergleich zu ihrem Durchmesser ist. Z. B. ergab eine Spule der Höhe  $h = 14,9$  cm, bei der in  $n = 48$  Windungen ein 1 mm dicker, blanker Draht der Länge  $l = 461$  cm mit genau constanter Ganghöhe<sup>1)</sup> von 3,17 mm auf einen Holzkern von

1) Zu diesem Zwecke war ein Gewinde in den Holzkern auf der Drehbank, wenig vertieft, eingeschnitten.

2,96 cm Durchmesser gewickelt war, als halbe Eigenwellenlänge den Wert  $\frac{1}{2}\lambda = 347$  cm.

Wurde nun dieser Draht abgewickelt und ersetzt durch einen 1 mm dicken, mit gewachster Baumwolle doppelt isolirtem Draht, der mit Isolation 2,1 mm dick war, so war  $l = 478$  cm, und  $\frac{1}{2}\lambda = 368$  cm. Daher ist

	$\frac{1}{2}\lambda : l$	$h : 2r$
Blanker Draht	0,753	4,87
Isolirter Draht	0,770	4,71

Das Verhältniss  $h : 2r$  der Spulenhöhe zum Spulendurchmesser ist nun in beiden Fällen nicht dasselbe, und da  $\frac{1}{2}\lambda : l$  von diesem Verhältniss abhängt, so muss dies berücksichtigt werden, um den Einfluss der Drahtisolation allein zu beurteilen. Bringt man diese (weiter unten ermittelte) Correction an, so würde folgen:

	$\frac{h}{2r}$	$\frac{\lambda}{2l}$	$p\%$
Blanker Draht	4,87	0,753	1,8
Isolirter Draht	4,87	0,767	

d. h. der alleinige Einfluss der Drahtisolation bewirkt 1,8 Proc. Zunahme des Verhältnisses  $\lambda : 2l$ .

Noch in anderer Weise konnte dieser Einfluss constatirt werden:

Auf einen Ebonitcylinder von 2,72 cm Durchmesser wurde ein 0,4 mm dicker, dünn mit Seide isolirter Kupferdraht auf der Drehbank aufgewickelt und zugleich ein 0,6 mm dicker Baumwollfaden, der sich knapp zwischen die Drahtwindungen legte. Nachdem die Eigenperiode bestimmt war, wurde der Faden abgewickelt, während die Drahtwindungen genau ihre Lage beibehielten. Stets ergab sich dann eine deutliche Verkleinerung von  $\frac{1}{2}\lambda$ . Folgendes sind die Resultate:

$n$	$\frac{h}{2r}$		$\frac{\lambda}{2l}$		$p \%$
55	2,1	{	1,077 1,060	mit ohne Faden	1,6
29	1,0	{	1,415 1,395	mit ohne Faden	1,4
13	0,2 <sup>1)</sup>	{	2,42 2,33	mit ohne Faden	3,8

Durch eine Baumwollisolation, welche etwa ebenso dick ist, als der Draht, wird also die Eigenperiode bei Spulen, welche mindestens so hoch sind wie breit, um etwa  $1\frac{1}{2}$  Proc. vergrössert, bei kürzeren Spulen um mehr (z. B. um 4 Proc.). Dabei ist vorausgesetzt, dass die isolirten Drahtwindungen sich berühren, oder dass wenigstens ihr Abstand nicht gross ist. — Dies Resultat ist nach § 3 leicht verständlich, da die Isolation eine grössere Dielektricitätsconstante als Luft hat.

5. *Spulen mit inconstanter Ganghöhe.* Auf einen Eichenholz kern von 12,7 cm Durchmesser wurden sechs Windungen von 1 mm dickem, blankem Kupferdraht mit 5 mm constanter Ganghöhe aufgewickelt. Es ergab sich  $\frac{1}{2}\lambda = 462$  cm. Wurden die Drahtenden festgehalten, die mittleren Windungen auf 3 mm Ganghöhe zusammengedrängt, während die Ganghöhe der Endwindungen erweitert wurde, so wuchs  $\frac{1}{2}\lambda$  auf 554 cm. Wurden dagegen die Endwindungen auf 3 mm Ganghöhe zusammengedrängt, während die Ganghöhe der mittleren Windungen erweitert wurde, so nahm  $\frac{1}{2}\lambda$  ab auf 444 cm. Bei gleicher Spulenhöhe  $h$  und Drahtlänge  $l$  hat also eine Spule mit verengten Mittelwindungen eine langsamere Schwingungsperiode, eine Spule mit verengten Endwindungen eine schnellere Schwingungsperiode, als eine Spule von constanter Ganghöhe. Dies Resultat ist leicht verständlich auf Grund der Ueberlegung, dass die Capacität der Spule wesentlich nur von der Spulenhöhe  $h$  abhängt, da sie durch die elektrischen Kraftlinien entsteht, welche sich von dem einen Ende der Spule zum anderen Ende aus-

1) Diese Beobachtung bezieht sich auf einen dickeren Ebonitcylinder von 5,70 cm Durchmesser.

spannen, während die Selbstinduction der Spule durch die stromführenden Mittelwindungen entsteht. Wird also deren Ganghöhe  $g$  verkleinert, während  $h$  constant bleibt, so wächst die Selbstinduction der Spule, dagegen ihre Capacität bleibt constant<sup>1)</sup>, sodass  $\lambda$  zunehmen muss. Um definirte Verhältnisse zu erhalten, ist daher auf constante Ganghöhe der Spule zu achten, wie sie ja auch in praxi bei Spulen von isolirtem Draht mit dicht aufeinander geschobenen Windungen stets vorliegt. Die folgenden Betrachtungen beziehen sich wiederum nur auf Spulen constanter Ganghöhe. Die Constanz der Ganghöhe wurde entweder durch auf der Drehbank in den Holzkern der Spule sorgfältig (nicht tief) eingeschnittene Gewinde oder (bei isolirtem Draht) durch dichtes Aneinanderschieben der Windungen erreicht.

6. *Die Anzahl der charakteristischen Parameter einer Spule constanter Ganghöhe.* Als Parameter einer in Luft liegenden Spule constanter Ganghöhe treten auf:  $n$  Windungszahl,  $g$  Ganghöhe,  $h$  Spulenhöhe,  $2r$  Spulendurchmesser,  $l$  Drahtlänge,  $\delta$  Drahtdicke, Dicke und Natur der Drahtisolation,  $\epsilon$  Dielektricitätsconstante des Spulenkernes, dessen Dicke auch anzugeben ist, falls er ein Hohlcyliner ist.

Durch besondere Beobachtungen wurde festgestellt, dass der Ort der Spule auf einem längeren Kern (ob in Mitte des Kernes oder am Ende) gleichgültig war, und ebenso das Material der Stütze, auf dem der Spulenkern stand<sup>2)</sup>, wenigstens wenn diese Stütze isolirendes Material (auch Holz) war.

Es ist die Frage, wie sich die Eigenperiode  $T$  der Spule, oder die Eigenwellenlänge  $\lambda$  aus den Parametern der Spule bestimmt. Diese Parameter sind nicht alle voneinander unabhängig, sondern es bestehen die Relationen:

$$h = (n - 1)g, \quad l = 2r\pi n.$$

Nach dem Aehnlichkeitssatz oben p. 302 muss nun  $\lambda$  im Verhältnis der Drahtlänge  $l$  wachsen, wenn  $n$  con-

1) Etwas nimmt auch die Capacität zu, weil auch die Endwindungen sich zum Teil näher kommen, selbst wenn  $h$  constant bleibt.

2)  $\lambda$  blieb auch dasselbe, wenn die Spule nicht aufgestellt, sondern isolirt frei aufgehängt wurde. Dies ist bei Spulen ohne Kern anders, vgl. unten.

stant bleibt, dagegen  $h$ ,  $r$ ,  $l$ ,  $g$  und  $\delta$  in gleichem Verhältnis wachsen.

Es muss daher sein<sup>1)</sup>

$$(A) \quad \frac{1}{2}\lambda = lf(n, h/2r, g/\delta, \varepsilon),$$

wobei  $f$  eine Function von  $n$ ,  $h/2r$ ,  $g/\delta$  und  $\varepsilon$  ist und auch noch etwas abhängt von Natur und Dicke der Drahtisolation.

Um nun zunächst die Abhängigkeit von  $n$  zu prüfen, sind folgende Spulen untersucht worden auf Ebonitvollkern:

$2r$ cm	$h$ cm	$\delta$ mm	$g$ mm	$n$	$l$	$\frac{1}{2}\lambda$	$f$	$h/2r$	$g/\delta$	
2,77	0,57	0,4	0,52	12	105	278	2,65	0,206	1,29	dünn isolirt
5,75	1,11	0,4	0,51	23	415	1100	2,65	0,193	1,27	
5,90	1,22	0,9	2,03	7	130	307	2,37	0,207	2,26	dick isolirt
5,75	1,19	0,4	0,99	13	235	569	2,42	0,207	2,47	

Wie nun nachher beschrieben werden wird, hängt  $f = \frac{1}{2}\lambda:l$  bei weitem am stärksten von  $h/2r$  ab. Bei der zweiten Beobachtung ist  $h/2r$  etwas kleiner, als bei den anderen Beobachtungen. Reducirt man diese zweite Beobachtung auf gleiches Verhältnis  $h/2r = 0,206$ , so würde für  $f$  folgen der Wert 2,64. Wie ferner schon aus dieser Tabelle hervorgeht, hängt  $f$  etwas von  $g/\delta$  ab, indem es vom Wert 2,65 auf den Wert 2,40 abnimmt, wenn  $g/\delta$  von 1,3 auf 2,4 wächst. Diese Abnahme von  $f$  ist aber, wie spätere Versuche zeigten, in der Nähe von  $g/\delta = 1$  viel bedeutender, als für grössere Werte von  $g/\delta$ , sodass man, auf gleiche Werte  $h/2r$  und gleiche Werte  $g/\delta$  reducirt, folgendes Resultat erhält:

$n$	$h/2r$	$g/\delta$	$f$
12	0,206	1,29	2,65
23	0,206	1,29	2,63
7	0,207	2,26	2,37
13	0,207	2,26	2,43

1) Es ist der Factor  $\frac{1}{2}$  vor  $\lambda$  gesetzt, weil dann bei einem geraden, dünnen Draht in Luft  $f = 1$  wird.

Die Vergrößerung der Windungszahl  $n$  von 12 auf 23 hat also  $f$  um weniger als 1 Proc. verkleinert; die Vergrößerung des  $n$  von 7 auf 13 hat  $f$  um  $2\frac{1}{2}$  Proc. vergrößert. Die letzte Beobachtung ist insofern nicht exact vergleichbar mit der vorletzten, weil das Isolationsmaterial in beiden Fällen etwas verschieden war.<sup>1)</sup>

Bei grösseren Werten von  $n$  ist die Abhängigkeit des  $f$  von  $n$  noch unbedeutender, und bleibt stets unter 1 Proc., wie folgende Tabelle lehrt, welche sich auf Spulen mit Holzkern bezieht. Es wurde in allen drei Fällen derselbe dünn isolirte Draht verwendet.

$2r$	$h$	$\delta$	$g$	$n$	$l$	$\frac{1}{2}\lambda$	$h/2r$	$\frac{1}{2}\lambda$ reduc.	$g/\delta$
1,91	8,05	0,4	1,40	58,5	350	302	4,21	302	3,5
2,30	9,51	0,4	2,30	48,5	350	304	4,14	303	5,8
2,97	11,57	0,4	3,17	37,5	350	301	3,90	295	8,0

Bei constantem  $l$  ist also auch  $\frac{1}{2}\lambda$  nahezu constant, d. h. unabhängig von  $n$ . Die Zunahme von  $g/\delta$  bewirkt nur eine geringe Abnahme der auf gleiches  $h/2r = 4,21$  reducirten halben Wellenlänge ( $\frac{1}{2}\lambda$  reduc.).

Die Eigenperiode der Spule ist daher von der Anzahl ihrer Windungen unabhängig und man kann setzen:

$$(B) \quad \frac{1}{2}\lambda = l \cdot f(h/2r, g/\delta, \epsilon).$$

Folgende Reihe bezieht sich nun auf zwei verschiedene constante Werte  $g/\delta$  und wechselndes  $h/2r$ .  $p$  bedeutet die procentische Zunahme von  $f = \frac{1}{2}\lambda : l$ , wenn man bei constantem  $h/2r$  von  $g/\delta = 2,4$  übergeht zu  $g/\delta = 1,09$ .

1) Im letzten Fall waren die Drähte durch einen Baumwollfaden voneinander isolirt. Wurde derselbe abgewickelt, so ergab sich  $f$  bei  $n = 13$  um  $1\frac{1}{2}$  Proc. kleiner, als bei  $n = 7$ .

## Ebonitkern.

$g/\delta = 2,4$ dicke Baumwoll-isolation <sup>1)</sup>				$g/\delta = 1,09$ dünne Seiden-isolation				$p\%$
$2r$	$n$	$h/2r$	$f$	$2r$	$n$	$h/2r$	$f$	
	76	5,40	0,741					
	60	4,11	0,788		107	4,11	0,808	2,5
	53	3,63	0,826					
2,8	44	3,01	0,888	2,8	79	3,01	0,924	4,0
bis	37	2,53	0,966	bis				
3,0	30	2,10	1,061	3,0	54	2,10	1,110	4,0
	55	2,10	1,067					
	23	1,61	1,190		42	1,61	1,238	3,6
	29	1,03	1,403		29	1,03	1,521	7,9
					23	0,79	1,75	
					16	0,56	2,04	
	10	0,32	2,11					
5,8	18	0,20	2,38		12	0,20	2,80	16
bis	7	0,20	2,38	5,8				
6,1				bis	11	0,18	2,88	
				6,1	10	0,16	2,99	
					7	0,11	3,28	
					6	0,092	3,47	

Aus dieser Tabelle ist deutlich ersichtlich, wie einerseits bei constantem  $g/\delta$  die Function  $f$  mit wachsendem  $h/2r$  abnimmt, und andererseits bei constantem  $h/2r$  die Function  $f$  mit abnehmendem  $g/\delta$  wächst, und zwar um so mehr, je kleiner  $h/2r$  ist.

Auf der Taf. I sind die Resultate graphisch dargestellt.

Bei kurzen weiten Spulen hat der Wert von  $h/2r$ , sowie der Wert von  $g/\delta$  einen so starken Einfluss, dass man die Spule sehr genau wickeln muss, wenn man den Wert von  $f$  auf 1 Proc. genau bestimmen will. Die Tabelle mag daher

1) Die Isolation füllt den Raum zwischen den Drahtwindungen ganz aus.

für  $h/2r < 0,6$  Fehler von 1—2 Proc. enthalten. Für  $h/2r > 0,6$  halte ich die Werte von  $f$  für mindestens auf 1 Proc. richtig, wie auch schon aus dem glatten Verlauf der Curve hervorgeht, sowie daraus, dass sich bei Wiederholung einer Beobachtung (Neubewickelung der Spule)<sup>1)</sup> Abweichungen unter 1 Proc. ergeben. In der Tafel ist auch noch eine dritte Curve eingezeichnet für  $g/\delta = 1,27$ .

Wie stark  $f$  bei kleinem  $h/2r$  von  $g/\delta$  abhängt, geht aus folgender Tabelle hervor:

	$h/2r = 0,20$				$h/2r = 2,10$		
$g/\delta$	1,07	1,09	1,27	2,4	1,08	1,24	2,4 bis 2,8
$f$	3,00	2,80	2,64	2,38	1,12	1,10	1,06

7. *Spulen auf Holzkernen.* Wie schon oben p. 303 gesagt wurde, ist die Eigenwellenlänge einer Spule auf Holzkern grösser als die einer genau gleich gewickelten Spule auf Ebonitkern, und zwar um so mehr, je kleiner  $h/2r$  ist. Ausserdem kommt es etwas auf die Holzart an; ich habe benutzt gut getrocknete (alte) Kerne von Esche, Rotbuche, Weissbuche, Eiche. Die Fasern liefern der Spulenaxe parallel.

Bezeichnet man das  $f$  in Formel (B) für einen Holzkern mit  $f_h$ , für einen Ebonitkern mit  $f_e$ , und nennt man

$$p = \frac{f_h - f_e}{f_e} 100$$

die procentische Zunahme von  $f$  beim Uebergang vom Ebonitkern zum Holzkern, so ergab sich  $p$  unabhängig von  $g/\delta$ . Die Abhängigkeit des  $p$  von  $h/2r$  und von der Natur des Holzes ist durch folgende Beobachtungsergebnisse dargestellt:

1) Einige der Werte der Tabelle sind Mittelwerte aus zweien solcher gesonderten Beobachtungen. Die Beobachtung der Wellenlänge ist auf  $\frac{1}{4}$  Proc. sicher. Dass  $f$  nicht so genau ermittelt worden ist, liegt lediglich daran, dass die Spulen nicht genügend exact gewickelt sind, und das Isolirmaterial des Drahtes Einfluss hat.

$h/2r$	Esche	Rothbuche	Weissbuche	Eiche
3,77	4,5 %	3,3 %	—	—
2,00	4,5	8	9 %	9 %
1,00	7,7	—	11,5	12,8
0,32	8,5	—	—	—
0,20	9,7	10	10,7	12,4
0,10	—	6,3	—	—
0,04	—	—	—	12,0

Die Resultate fallen nicht sehr exact aus, weil verschiedene Kerne derselben Holzart doch etwas verschiedene Dielektricitätsconstanten haben werden. Soviel geht aber aus der Tabelle hervor, dass Esche und Rothbuche sich ungefähr gleich verhalten, dass ferner Weissbuche eine grössere Dielektricitätsconstante hat und Eiche die grösste. Bei letzteren beiden Holzarten nimmt ferner  $p$  mit abnehmendem  $h/2r$  weniger stark zu, als bei ersteren beiden Holzarten, was zu erklären wäre durch die Annahme, dass bei Eiche und Weissbuche die elektrische Isotropie mehr gestört ist, als bei Esche und Rothbuche, d. h. dass die Dielektricitätsconstante in Richtung der Fasern wesentlich grösser ist, als senkrecht zu den Fasern. Bei einem isotropen Material von grösserer Dielektricitätsconstante als Ebonit muss nämlich  $p$  aus dem oben p. 303 genannten Grunde mit abnehmendem  $h/2r$  wachsen. Wenn nun aber die Dielektricitätsconstante in Richtung der Spulenaxe wesentlich grösser ist, als senkrecht dagegen, so muss bei grossem  $h/2r$  schon durch die verhältnismässig wenigen elektrischen Kraftlinien, welche im Innern parallel der Spulenaxe verlaufen, eine ziemlich starke Erhöhung der elektrischen Capacität der Spule, d. h. Vergrösserung von  $\frac{1}{2}\lambda$ , herbeigeführt werden. Bei kleinerem  $h/2r$  verlaufen die inneren elektrischen Kraftlinien der Spule zum Teil schief gegen die Spulenaxe, d. h. in Richtungen kleinerer Dielektricitätsconstante. Daher wird die Zunahme des  $p$  mit Abnahme von  $h/2r$  um so geringer sein, je mehr die Dielektricitätsconstante des Spulenkernelns in Richtung der Axe grösser ist, als in den dazu senkrechten Richtungen.

Durch graphische Ausgleichung habe ich aus der mit-

geteilten Tabelle folgende Werte für  $p$  angenommen, und sie den späteren Berechnungen zu Grunde gelegt.

$$p = \frac{f_h - f_e}{f_e} 100 \text{ für Holzarten.}$$

$h/2r$	Esche und Rotbuche	Weissbuche	Eiche
6	3	5	6
5	$3\frac{1}{2}$	$5\frac{1}{2}$	$6\frac{1}{2}$
4	4	$6\frac{1}{2}$	$7\frac{1}{2}$
3	5	7	8
2	6	$8\frac{1}{2}$	$9\frac{1}{2}$
1,5	7	$9\frac{1}{2}$	11
1	8	$10\frac{1}{2}$	12
0,6	$8\frac{1}{2}$	11	$12\frac{1}{2}$
0,4	9	11	$12\frac{1}{2}$
0,2	9	11	$12\frac{1}{2}$
0,1	9	11	$12\frac{1}{2}$
0,05	9	$10\frac{1}{2}$	12

8. *Spulen auf Hohlkernen (Röhren).* Bei Spulen auf Hohlkernen kommt es ausser auf die Verhältnisse  $h/2r$  und  $g/\delta$  auch auf das Verhältniss  $w:r$ , d. h. Wandstärke zu Radius des Kernes an. Nennt man wiederum  $p$  die procentische Zunahme von  $f$  beim Uebergang vom Ebonitkern zum Hohlkern, d. h. ist

$$p = \frac{f_h - f_e}{f_e} 100,$$

so ergibt sich  $p$  unabhängig von  $g/\delta$ , aber abhängig von  $h/2r$  und  $w:r$ . Folgende Werte von  $p$  wurden beobachtet:

Spule auf Ebonitröhre,  $w/r = 0,05 = 1/20$ .

$h/2r$	0,32	0,20	0,16	0,11	0,09	0,067
$p\%$	-10,0	-10,3	-9,7	-7,9	-8,4	-4,6

Spule auf Glasröhre,  $w/r = 0,05 = 1/20$ .

$h/2r$	5,36	2,00	0,64	0,33
$p\%$	-6,1	-6,1	-6,1	-4,0

## Spulen auf Glasröhren (Bechergläsern).

	$w/r = 1/5$	$w/r = 1/10$	$w/r = 1/20$
$h/2r$	5,45	2,0	0,31
$p\%$	-3,4	-0,9	+5,6
			+7,1

Spule auf Pappröhre,  $w/r = 1/12$ .

$h/2r$	1,8
$p\%$	-4

Spule auf Eschenholzzröhre,  $w/r = 0,11 = 1/9$ .

$h/2r$	0,32
$p\%$	-4,3

Es ergibt sich hieraus, wie auch schon in § 3 gesagt wurde, dass durch kleine  $w/r$  die Eigenperiode verkleinert wird. Spulen auf Ebonitröhren<sup>1)</sup> bei bestimmtem Wert  $w/r$  nähern sich nach der ersten der hier angeführten Beobachtungsreihen in ihrer Eigenperiode um so mehr den geometrisch ähnlich gewickelten Spulen auf Ebonitvollkernen, je kleiner  $h/2r$  ist. Dies stimmt auch überein mit der oben p. 308 erwähnten Thatsache, dass der Einfluss eines Holzkernes, den man in die Ebonitröhre schiebt, um so geringer wird, je kleiner  $h/2r$  ist.

Für wachsende  $h/2r$  müssten bei constantem Werte  $w/r$  die Spulen auf Röhre sich mehr und mehr nähern den Spulen ohne festen Kern, und zwar wird dies um so eher eintreten, je kleiner  $w/r$  ist und je kleiner die Dielektricitätsconstante des Röhrenmaterials ist.

In der That sehen wir dies an den Röhrenspulen  $w/r = 1/20$  (Ebonit und Glas) bestätigt. Wie wir im nächsten § sehen werden, ist für eine Spule ohne Kern bei  $h/2r = 0,3$  der Wert  $p = -17$  Proc. Für die Spule auf Ebonitröhre ist bei diesem

1) Die Beobachtungen an den Spulen auf Glasröhren sind nicht so gut untereinander vergleichbar wegen verschiedener Dielektricitätsconstanten der Glassorten.

Werte  $h/2r$  der Wert  $p = -10$  Proc., für die Spule auf Glasröhre  $p = -4$  Proc.

Bei  $h/2r = 5,36$  ist für die Spule auf Glasröhre  $p = -6,1$  Proc. Für eine kernlose Spule ist  $p = -7,5$  Proc. Für eine Ebonitröhre  $w/r = 1/30$  muss daher bei  $h/2r = 5,36$   $p$  zwischen  $-7,5$  und  $-6,1$  Proc. liegen, etwa bei  $p = -7$  Proc. Nimmt man an, dass zwischen  $h/2r = 5,4$  und  $h/2r = 0,32$  bei der Ebonitröhre sich  $p$  nahezu<sup>1)</sup> linear von  $p = -7$  Proc. zu  $p = -10$  Proc. verändern, so erhält man daher folgende Tabellen für  $p$ :

Spulen auf Ebonitröhre,  $w/r = 1/30$ .

$h/2r$	0,04	0,05	0,06	0,075	0,09	0,105	0,13	0,16
$p\%$	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-10

$h/2r$	0,2	0,32	1,0	1,5	2,2	3,2	4,2	6
$p\%$	-10,5	-10	-9,5	-9	-8,5	-8	-7,5	-7

Spulen auf Glasröhre,  $w/r = 1/30$ .

$h/2r$	0,04	0,06	0,08	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,7—6,0
$p\%$	+10	+9	+8	+7	+5	+3	0	-2	-4	-5	-6

9. *Spulen ohne Kerne.* Es gelang die Herstellung solcher Spulen recht gut, indem sie zunächst auf einen festen Kern gewickelt wurden, sodann von demselben vorsichtig heruntergenommen wurden, und nun durch Bindung mit drei Zwirnsfäden die Drahtwindungen der Spule mit leichtem Druck so aneinander gepresst wurden, dass eine gut cylindrische Spulengestalt wieder erhalten wurde.

Bei Spulen ohne feste (oder flüssige) Kerne sind die kürzesten Eigenperioden zu erwarten. Das stellte sich auch in der That heraus. Das Ansprechen der Spule auf Resonanz ist natürlich wegen Fehlens jeglicher Absorption ein tadelloses, da ausserdem die Spule bei dieser Herstellung die möglichst

1) Die Tabelle ist durch graphische Ausgleichung gewonnen. Die Fehler werden  $1/2$  Proc. nicht überschreiten.

kleinste elektrische Capacität besitzt, so sind Secundärspulen ohne Kern für Teslatriansformatoren die besten. (Es ist nur die Frage, wie man technisch die Spule am besten herstellt, ohne dass sie zu leicht deformirbar ist.)

Die procentische Aenderung  $p$  des Coefficienten  $f$  in Gleichung (B) p. 313 beim Uebergang von Spulen mit Ebonitkern ( $f_e$ ) zu geometrisch ähnlichen Spulen ohne Kern ( $f_0$ ), werde wieder bezeichnet durch

$$p = \frac{f_e - f_0}{f_0} 100.$$

Es ergab sich ( $g/\delta$  war entweder 1,09 oder 2,4):

Spulen ohne Kern.					
$h/2r$	4,31	2,70	1,68	1,08	0,193
$p\%$	-8,4	-9,1	-12,3	-14,5	-17,1

Dass  $p$  bei abnehmendem  $h/2r$  beständig kleiner wird, war zu erwarten, da ein Spulenkern die Eigenperiode um so mehr vergrößert, je kleiner  $h/2r$  ist.

Trägt man die Werte  $p$  graphisch ein, so ergibt sich folgende Darstellung:

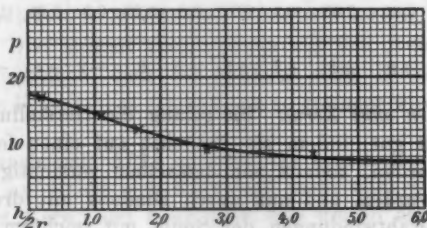


Fig. 6.

Die beobachteten Werte sind durch Kreuze  $\times$  markirt. Aus dieser Curve ergibt sich folgende Tabelle zur Berechnung des Coefficienten  $f_0$  bei kernlosen Spulen.

$$f_0 = f_e \left( 1 - \frac{p}{100} \right).$$

$h/2r$	0,2	0,4	0,6	0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0	4,3	6,0
$p\%$	17	16,5	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7,5

Diese Spulen waren an Zwirnsfäden frei aufgehängt. Wenn sie auf Ebonit, Holz oder Glas gestellt wurden, so vergrösserte sich dadurch die Periode, und zwar

bei  $h/2r = 1$  um 5 Proc. bei Ebonitauflage,  
um 8 „ „ Holz- oder Glasauflage,  
bei  $h/2r = 0,2$  um 4 „ „ Holzauflage.

Wenn  $h/2r$  sehr klein ist, so ist nur dann der in der Tabelle gegebene Wert von  $p$  anzuwenden, wenn die Drahtisolation nicht zu dick ist (etwa nicht wesentlicher grösser, als die Drahtdicke), weil sonst die Spule als eine auf Hohlkern gewickelte anzusehen ist, d. h.  $p$  kleiner wäre.

10. Tabellen zur Berechnung der Eigenwellenlänge einer Spule. Die hier zum bequemen Gebrauch aufgestellten Tabellen sind zunächst durch graphische Interpolation aus den Beobachtungen an Spulen auf Ebonitvollycylindern gewonnen (vgl. p. 314), weil diese exact zu wickeln sind und das Material des Spulenkernes ein definirtes ist. Nach §§ 7, 8 und 9 wurden danach die Werte von  $f$  für Holzkerne und Hohlkerne berechnet und umgekehrt bei sehr kleinem  $h/2r$  die Beobachtungen an Holz- und Hohlkernen zur Ergänzung der Beobachtungen an Ebonitkernen benutzt. Für Holzkerne wurde auch bei grossen Werten von  $g/\delta$  beobachtet. Es sind drei Fälle zu unterscheiden:

a) Die Drahtwindungen haben keine Luftzwischenräume. Windungen in Ebonitrillen, oder isolirte Windungen aneinander geschoben.

b) Die Drahtwindungen haben Luftzwischenräume; blanker Draht in nicht vertieften Rillen auf Kern.

c) Drahtwindungen in Holzrillen (ohne Luftzwischenräume).<sup>1)</sup>

Für  $g/\delta < 1,3$  kommt nur der Fall a) in Betracht. Er ist überhaupt der praktisch wichtigere.

Es bedeutet in der Tabelle  $h$  die Spulenhöhe,  $2r$  den Spulendurchmesser,  $g$  die Ganghöhe,  $\delta$  die Drahtdicke,  $w$  die Wanddicke des Hohlkernes.

Die halbe Eigenwellenlänge der Spule ist

$$\frac{1}{2}\lambda = f \cdot l,$$

wobei  $l$  die Länge des Spulendrahtes ist.

1) Liegen die Drahtwindungen in Holz, so ist  $f$  etwa 2 Proc. grösser, als wenn die Drahtwindungen mit Baumwollisolation aneinander geschoben sind. Der dementsprechende Wert von  $f$  ist aus den Tabellen, falls er nicht direct angegeben ist, leicht zu entnehmen, indem die Werte von  $f$  in den Columnen a) um 2 Proc. zu vergrössern sind.

Werte von $f$ für Spulen																	
$h/2r$	auf Ebonitvollkern				ohne Kern				auf Ebonitröhre, $w/r = 1/20$				auf Glas <sup>1)</sup> -Röhre, $w/r = 1/20$				$h/2r$
	$g/\delta$				$g/\delta$				$g/\delta$				$g/\delta$				
	1,09	1,24	2,4 a)	2,4 b)	1,09	1,24	2,4 a)		1,09	1,24	2,4 a)	2,4 b)	1,09	1,24	2,4 a)	2,4 b)	
6,0	0,74	0,73	0,72	0,71	0,68	0,67	0,66		0,69	0,68	0,67	0,66	0,70	0,69	0,68	0,67	6,0
5,5	0,75	0,74	0,73	0,72	0,70	0,69	0,68		0,70	0,69	0,68	0,67	0,71	0,70	0,69	0,68	5,5
5,0	0,77	0,76	0,75	0,74	0,71	0,70	0,69		0,72	0,71	0,70	0,69	0,73	0,72	0,71	0,70	5,0
4,5	0,79	0,78	0,77	0,76	0,73	0,72	0,71		0,74	0,73	0,72	0,71	0,75	0,74	0,73	0,72	4,5
4,0	0,82	0,81	0,80	0,79	0,76	0,75	0,74		0,76	0,75	0,74	0,73	0,78	0,77	0,76	0,75	4,0
3,5	0,87	0,86	0,84	0,83	0,79	0,78	0,77		0,80	0,79	0,78	0,77	0,82	0,81	0,80	0,79	3,5
3,0	0,93	0,91	0,89	0,88	0,84	0,83	0,81		0,85	0,83	0,82	0,81	0,87	0,85	0,83	0,82	3,0
2,8	0,96	0,94	0,91	0,91	0,87	0,85	0,83		0,88	0,86	0,84	0,83	0,90	0,88	0,86	0,85	2,8
2,6	0,99	0,97	0,94	0,94	0,90	0,88	0,86		0,91	0,89	0,86	0,85	0,93	0,91	0,89	0,88	2,6
2,4	1,03	1,00	0,98	0,97	0,92	0,90	0,88		0,94	0,92	0,90	0,89	0,97	0,94	0,92	0,91	2,4
2,2	1,07	1,05	1,03	1,01	0,96	0,93	0,92		0,98	0,96	0,94	0,92	1,01	0,99	0,96	0,95	2,2
2,0	1,12	1,10	1,08	1,06	0,99	0,97	0,96		1,02	1,00	0,98	0,96	1,06	1,04	1,02	1,00	2,0
1,8	1,18	1,16	1,13	1,12	1,04	1,02	1,00		1,07	1,05	1,03	1,01	1,11	1,09	1,07	1,05	1,8
1,6	1,25	1,23	1,19	1,17	1,09	1,06	1,04		1,13	1,10	1,08	1,06	1,17	1,14	1,12	1,10	1,6
1,4	1,32	1,29	1,25	1,23	1,15	1,12	1,08		1,21	1,17	1,14	1,12	1,25	1,21	1,18	1,16	1,4
1,2	1,42	1,37	1,33	1,31	1,22	1,18	1,15		1,29	1,25	1,21	1,19	1,34	1,29	1,25	1,23	1,2
1,0	1,55	1,48	1,43	1,41	1,33	1,27	1,22		1,41	1,33	1,28	1,26	1,46	1,39	1,34	1,32	1,0
0,9	1,64	1,56	1,50	1,48	1,39	1,32	1,27		1,48	1,40	1,35	1,33	1,54	1,46	1,40	1,38	0,9
0,8	1,74	1,65	1,59	1,56	1,47	1,39	1,34		1,57	1,48	1,43	1,41	1,64	1,55	1,49	1,47	0,8
0,7	1,85	1,73	1,68	1,64	1,56	1,46	1,41		1,67	1,56	1,51	1,48	1,74	1,63	1,57	1,54	0,7
0,6	1,99	1,84	1,77	1,73	1,67	1,54	1,48		1,79	1,65	1,59	1,56	1,87	1,73	1,67	1,63	0,6
0,5	2,13	1,95	1,88	1,83	1,79	1,63	1,58		1,93	1,76	1,69	1,65	2,03	1,85	1,78	1,74	0,5
0,4	2,30	2,10	2,00	1,95	1,92	1,75	1,67		2,08	1,89	1,80	1,75	2,20	2,00	1,90	1,85	0,4
0,3	2,39	2,19	2,07	2,01	2,00	1,83	1,73		2,15	1,97	1,87	1,81	2,29	2,10	1,99	1,93	0,3
0,3	2,50	2,29	2,15	2,08	2,08	1,91	1,79		2,25	2,06	1,94	1,87	2,45	2,24	2,11	2,04	0,3
0,2	2,63	2,43	2,25	2,17	2,18	2,02	1,87		2,36	2,18	2,02	1,95	2,63	2,43	2,25	2,17	0,2
0,2	2,80	2,61	2,38	2,29	2,32	2,16	1,97		2,51	2,34	2,13	2,05	2,88	2,69	2,45	2,36	0,2
0,1	3,04	2,80	2,53	2,43	2,52	2,32	2,10		2,74	2,52	2,28	2,19	3,20	2,94	2,66	2,55	0,1
0,1	3,36	3,10	2,74	2,63	2,79	2,57	2,28		3,11	2,86	2,58	2,43	3,6	3,3	2,9	2,8	0,1
0,09	3,47	3,19	2,74	2,63	2,88	2,65	2,27		3,23	2,97	2,55	2,45	3,7	3,4	2,9	2,8	0,09
0,08	3,53	3,22	2,73	2,62	2,93	2,67	2,26		3,31	3,02	2,56	2,46	3,8	3,5	2,9	2,8	0,08
0,07	3,57	3,23	2,71	2,60	2,96	2,68	2,25		3,38	3,05	2,56	2,45	3,9	3,5	2,9	2,8	0,07
0,06	3,62	3,21	2,68	2,57	3,00	2,66	2,23		3,44	3,05	2,55	2,44	3,9	3,5	2,9	2,8	0,06
0,05	3,60	3,18	2,64	2,53	2,98	2,64	2,19		3,46	3,05	2,53	2,43	3,9	3,5	2,9	2,8	0,05
0,04	3,58	3,14	2,59	2,49	2,97	2,60	2,15		3,47	3,05	2,51	2,42	3,9	3,4	2,8	2,7	0,04

1) Thüringer Glas.

		Werte von $f$ für Spulen auf Vollkernen														
h/2r	g/δ	von Esche oder Rotbuche					von Weissbuche					von Eiche				
		g/δ					g/δ					g/δ				
		1,09	1,24	2,4 a	2,4 b	3,4—5 c	1,09	1,24	2,4 a	2,4 b	3,4—5 c	1,09	1,24	2,4 a	2,4 b	3,4—5 c
0,07	6,0	0,76	0,75	0,74	0,73	0,74	0,78	0,77	0,76	0,75	0,76	0,79	0,77	0,76	0,75	0,76
0,08	5,5	0,78	0,77	0,76	0,75	0,76	0,79	0,78	0,77	0,76	0,77	0,80	0,79	0,78	0,77	0,78
0,10	5,0	0,80	0,79	0,78	0,77	0,78	0,82	0,81	0,80	0,79	0,80	0,83	0,82	0,81	0,80	0,81
0,12	4,5	0,83	0,82	0,81	0,80	0,81	0,85	0,84	0,83	0,82	0,83	0,86	0,84	0,83	0,82	0,83
0,15	4,0	0,86	0,84	0,83	0,82	0,84	0,88	0,87	0,86	0,85	0,86	0,89	0,87	0,86	0,85	0,86
0,20	3,5	0,91	0,89	0,88	0,87	0,89	0,93	0,91	0,90	0,89	0,90	0,94	0,91	0,90	0,89	0,90
0,25	3,0	0,96	0,96	0,93	0,92	0,94	0,99	0,97	0,95	0,94	0,96	1,00	0,98	0,96	0,95	0,97
0,30	2,8	1,01	0,99	0,97	0,96	0,98	1,03	1,00	0,98	0,97	0,99	1,04	1,02	1,00	0,99	1,01
0,35	2,6	1,05	1,02	1,00	0,99	1,01	1,07	1,04	1,02	1,00	1,03	1,08	1,06	1,04	1,02	1,05
0,40	2,4	1,09	1,07	1,05	1,03	1,06	1,11	1,08	1,06	1,04	1,07	1,12	1,10	1,08	1,06	1,09
0,50	2,2	1,14	1,12	1,10	1,08	1,11	1,16	1,13	1,11	1,09	1,12	1,17	1,15	1,13	1,11	1,14
0,60	2,0	1,20	1,18	1,15	1,13	1,16	1,22	1,19	1,17	1,15	1,18	1,23	1,21	1,19	1,17	1,20
0,70	1,8	1,26	1,24	1,21	1,19	1,22	1,29	1,26	1,24	1,22	1,25	1,30	1,28	1,26	1,24	1,27
0,80	1,6	1,34	1,30	1,27	1,25	1,28	1,36	1,33	1,30	1,28	1,31	1,37	1,34	1,32	1,30	1,33
0,90	1,4	1,42	1,38	1,35	1,33	1,36	1,45	1,41	1,37	1,35	1,38	1,47	1,43	1,40	1,37	1,41
1,00	1,2	1,54	1,48	1,43	1,41	1,44	1,57	1,52	1,47	1,45	1,48	1,59	1,53	1,48	1,45	1,50
1,20	1,0	1,68	1,60	1,54	1,52	1,55	1,72	1,65	1,59	1,57	1,60	1,74	1,66	1,60	1,57	1,63
1,40	0,9	1,77	1,69	1,62	1,59	1,63	1,81	1,73	1,66	1,63	1,67	1,83	1,74	1,68	1,64	1,71
1,60	0,8	1,88	1,78	1,72	1,68	1,73	1,92	1,82	1,75	1,71	1,75	1,94	1,83	1,77	1,73	1,80
1,80	0,7	2,01	1,88	1,81	1,77	1,82	2,05	1,92	1,84	1,80	1,84	2,08	1,95	1,88	1,84	1,91
2,00	0,6	2,16	1,99	1,92	1,88	1,93	2,21	2,04	1,96	1,91	1,96	2,24	2,07	1,99	1,95	2,01
2,20	0,5	2,32	2,12	2,04	1,99	2,04	2,37	2,18	2,09	2,04	2,10	2,40	2,19	2,11	2,06	2,12
2,40	0,4	2,52	2,30	2,19	2,13	2,18	2,56	2,35	2,24	2,18	2,23	2,60	2,37	2,26	2,20	2,26
2,60	0,35	2,60	2,39	2,26	2,19	2,25	2,65	2,43	2,31	2,24	2,30	2,69	2,46	2,33	2,26	2,33
2,80	0,3	2,72	2,50	2,34	2,26	2,32	2,78	2,54	2,39	2,31	2,37	2,82	2,59	2,43	2,35	2,42
3,00	0,25	2,88	2,65	2,46	2,37	2,43	2,93	2,68	2,50	2,41	2,47	2,97	2,74	2,54	2,45	2,52
3,20	0,2	3,05	2,82	2,59	2,49	2,55	3,12	2,86	2,64	2,54	2,60	3,16	2,95	2,69	2,59	2,66
3,40	0,15	3,32	3,05	2,76	2,65	2,71	3,38	3,11	2,81	2,70	2,76	3,43	3,15	2,85	2,74	2,80
3,60	0,1	3,7	3,4	3,0	2,85	2,85	3,7	3,45	3,05	2,9	2,85	3,8	3,5	3,1	2,95	2,9
3,80	0,09	3,8	3,5	3,0	2,85	2,8	3,85	3,55	3,05	2,95	2,8	3,9	3,6	3,1	2,95	2,85
4,00	0,08	3,85	3,5	3,0	2,85	2,75	3,9	3,6	3,05	2,95	2,75	3,95	3,6	3,05	2,95	2,8
4,20	0,07	3,9	3,5	2,95	2,85	2,75	3,95	3,6	3,0	2,9	2,75	4,0	3,6	3,05	2,9	2,8
4,40	0,06	3,95	3,5	2,9	2,8	2,75	4,0	3,55	2,95	2,85	2,75	4,05	3,6	3,0	2,9	2,8
4,60	0,05	3,95	3,5	2,9	2,75	2,75	4,0	3,5	2,9	2,8	2,75	4,05	3,55	2,95	2,85	2,8
4,80	0,04	3,9	3,45	2,85	2,7	2,7	3,95	3,5	2,85	2,75	2,7	4,0	3,5	2,9	2,8	2,75
5,00	0,03	3,85	3,4	2,75	2,6	2,6	3,9	3,4	2,75	2,65	2,6	3,95	3,45	2,8	2,7	2,65

Die Angaben der Tabelle p. 322 sind zuverlässiger, als die der Tabelle p. 323, bei welcher wechselnde Holzbeschaffenheit Fehler verursachen kann. Am zuverlässigsten sind die Angaben von  $f$  für Ebonitvollkerne, bei denen für  $h/2r > 0,3$  die Genauigkeit mindestens 1 Proc., für  $h/2r < 0,3$  mindestens 2 Proc. beträgt. Für Holzkerne mag bei kleinem  $h/2r$  ( $h/2r < 0,1$ ) eventuell 5 Proc. Abweichung von den Angaben der Tabelle durch wechselnde Holzbeschaffenheit verursacht werden können, im allgemeinen werden aber auch bei Holzkernen die Abweichungen von den Angaben der Tabelle innerhalb 2 Proc. liegen.

Für Röhren von kleinerer Wandstärke als  $w/r = 1/20$  liegt  $f$  natürlich zwischen den Werten, welche die Tabelle für Röhren  $w/r = 1/30$  und für kernlose Spulen angiebt.

11. *Angenäherte Theorie der Eigenschwingung einer langen, engen Spule.* Wenn die Stromstärke in der Spule constant wäre, so ist (bei grossem Werte  $h/2r$  strenger, bei kleinerem  $h/2r$  wenigstens annähernd) die Selbstinduction der Spule

$$(1) \quad L = 4\pi q \frac{n^2}{h},$$

wenn  $q = r^2\pi$  der Spulenquerschnitt ist. Daher wäre

$$L = l^2/h.$$

Dies ist noch mit einem Factor  $(2/\pi)$ , der kleiner als 1 ist, zu multipliciren, da die Stromstärke in der Mitte der Spule ihren maximalen Wert hat, während sie an den Enden Null ist. Daher ist

$$(2) \quad L = \frac{2l^2}{\pi h}.$$

Die elektrische Capacität der Spule kann in folgender Weise taxirt werden: Die elektrische Ladung wächst nach den Spulenenden zu. Denken wir uns die Ladung  $\pm e$  auf zwei niedrigen Cylindern (deren Höhe aber mehrere Spulenwindungen umfassen kann) an den Enden der Spule liegend, so ist die Distanz dieser Cylinder gleich der Spulenhöhe  $h$ , ihr Radius gleich dem Spulenradius  $r$ . Wenn wir diese niedrigen Cylinder einfach als unendlich dünne Kreisringe (Kreislinie) vom Radius  $r$  ansehen, so ist das Potential leicht berechenbar. Im Centrum der Kreislinie wollen wir ein Lot

senkrecht zur Kreisebene von der Länge  $a$  errichten (Fig. 7) und senkrecht zu diesem Lot ein Lot der Länge  $r'$ . In dem Endpunkte  $P$  dieses Lotes ist nun das Potential, welches von der Kreislinie erzeugt wird, nach Kugelfunctionen entwickelbar in der Form

$$V = 2\pi e \sum_0^{\infty} \left(\frac{r'}{\rho}\right)^n P_0^{(n)} P_{\mu}^{(n)},$$

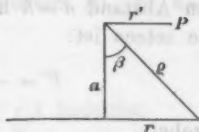


Fig. 7.

wobei  $e$  die Ladung der Längeneinheit der Kreislinie ist, und

$$\mu = \cos \beta = \frac{a}{\rho}, \quad \rho^2 = a^2 + r^2.$$

Nun sind alle Kugelfunctionen vom Argument Null mit ungerader Ordnungszahl  $n$  gleich Null:

$$P_0^{(n)} = 0, \text{ falls } n \text{ ungerade.}$$

Ferner ist

$$P_{\mu}^{(0)} = 1,$$

$$P_{\mu}^{(2)} = \frac{3}{2} \mu^2 - \frac{1}{2},$$

$$P_{\mu}^{(4)} = \frac{5 \cdot 7}{2 \cdot 4} \mu^4 - \frac{3 \cdot 5}{2 \cdot 2} \mu^2 + \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4},$$

$$P_{\mu}^{(6)} = \frac{7 \cdot 9 \cdot 11}{2 \cdot 4 \cdot 6} \mu^6 - \frac{5 \cdot 7 \cdot 9}{2 \cdot 2 \cdot 4} \mu^4 + \frac{3 \cdot 5 \cdot 7}{2 \cdot 4 \cdot 2} \mu^2 - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2 \cdot 4 \cdot 6} \text{ etc.}$$

Fällt der Punkt  $P$  in grosse Nähe<sup>1)</sup> der Kreislinie selbst, so ist zu setzen

$$a = 0, \quad r' = r = \rho, \quad \mu = 0,$$

daher

$$V = 2\pi e \left\{ 1 + \frac{1}{4} + \frac{9}{64} + \dots \right\} = 2\pi e \cdot 2,$$

oder, wenn man die Ladung  $e$  der ganzen Kreislinie einführt:

$$e = 2\pi r \cdot e,$$

$$V = \frac{2e}{r}.$$

1) In der Kreislinie selbst würde die Reihe für  $V$  divergent, da es eine hypergeometrische Reihe ( $\alpha = \beta = \frac{1}{2}$ ,  $\gamma = 1$ ,  $x = 1$ ) ist und diese divergiert, vgl. Gauss' Arbeit über die hypergeometrische Reihe § 15. In Wirklichkeit wird natürlich nicht  $V = \infty$ , da die Ladung nicht auf einer unendlich dünnen Kreislinie liegt. Die endliche Ausdehnung der Ladung denken wir uns dadurch ersetzt, dass  $P$  nur in grosse Nähe der Kreislinie kommt. Dann hat die Reihe für  $V$  annähernd den Wert  $V = 2\pi e \cdot 2$ , strenger  $V = 2\pi e \cdot 1,9$ .

Zu diesem Anteil des Potentials kommt bei der Spule noch der Anteil, welcher von der mit  $-e$  geladenen Kreislinie im Abstand  $a = h$  herrührt. Dieser Anteil ist, da  $r' = r$ ,  $a = h$  zu setzen ist:

$$V' = -\frac{e}{r} \sum_0^{\infty} \frac{1}{(1 + h^2/r^2)^n} P_0^{(2n)} P_{\mu}^{(2n)},$$

wobei

$$\mu^2 = \frac{1}{1 + r^2/h^2}.$$

Daher ist das ganze elektrische Potential an dem einen Spulenende

$$V_1 = V + V' = \frac{e}{r} \left\{ 2 - \sum_0^{\infty} \frac{P_0^{(2n)} P_{\mu}^{(2n)}}{(1 + h^2/r^2)^n} \right\},$$

am anderen Spulenende ist das Potential

$$V_2 = -V_1.$$

Die Potentialdifferenz der Spulenenden ist daher

$$V_1 - V_2 = 2V_1 = \frac{e}{C},$$

falls  $C$  die Capacität der Spule bedeutet. Daher ist

$$C = \frac{r}{2 \left\{ 2 - \sum_0^{\infty} \frac{P_0^{(2n)} P_{\mu}^{(2n)}}{(1 + h^2/r^2)^n} \right\}}.$$

Die Zahlenfactoren sind nun wegen unserer Annahme, dass die ganze Ladung der Spule auf zwei Kreislinien an ihren Enden concentrirt sein soll, correcturbedürftig. Da sich die Ladungen der Spule nicht auf zwei Kreislinien, sondern auf mehrere Drahtwindungen verteilen, die man ersetzt denken kann durch zwei Kreiscylinder von endlicher Breite, so wird die Capacität etwas grösser sein, wie nach obiger Formel. Wir können daher setzen

$$(3) \quad C = \frac{\alpha r}{2 \left\{ 2 - \sum_0^{\infty} \frac{P_0^{(2n)} P_{\mu}^{(2n)}}{(1 + h^2/r^2)^n} \right\}},$$

wobei

$$\alpha > 1.$$

Dieser Zahlenfactor  $\alpha$  wird um so grösser als 1 sein, je grösser  $h/r$  ist, weil sich dann die Ladungen der Spule auf

um so mehr Drahtwindungen verteilen. Wenn nun also auch der numerische Wert von  $\alpha$  nicht sicher bestimmt ist und  $\alpha$  noch von  $h/r$  als etwas abhängig zu denken ist, so kann man doch setzen:

$$(4) \quad C = r \varphi(r/h),$$

wobei  $\varphi$  eine Function des Verhältnisses  $r/h$  bedeutet.

Nun ist die elektrische Eigenperiode  $T$  eines Systems der Selbstinduction  $L$  und der Capacität  $C_m$  (in elektromagnetischem Maass) durch die Thomson-Kirchhoff'sche Formel bestimmt:

$$T = 2\pi \sqrt{LC_m},$$

daher die Eigenwellenlänge  $\lambda$  durch die Formel

$$(5) \quad \lambda = 2\pi \sqrt{LC},$$

falls  $C$  die Capacität nach elektrostatischem Maasse bedeutet. Setzen wir die hier berechneten Werte von  $L$  und  $C$  ein, so entsteht

$$(6) \quad \lambda = 2\pi \sqrt{\frac{2l^3}{\pi} \frac{r}{h} \varphi(r/h)} = l \chi(r/h),$$

d. h. es entsteht die Formel (B) der p. 313, wenn man die Abhängigkeit des  $\lambda$  von  $g/\delta$  ignorirt. In der That ist ja bei grossen Werten  $h/2r$  die Abhängigkeit des  $f$  von  $g/\delta$  gering.

Wenn man die Entwicklung nach Kugelfunctionen nur bis zum zweiten Gliede ( $n=1$ ) treibt, was für  $h/r \geq \frac{3}{2}$  genügt, so entsteht aus (3) für die Spulencapacität die Formel:

$$(7) \quad C = 2\alpha r \frac{2 + h^2/r^2 + r^2/h^2}{10 + 4h^2/r^2 + 3r^2/h^2},$$

d. h. nach (2) und (5):

$$(8) \quad \frac{\lambda}{2} = 2l \sqrt{\alpha \pi \cdot \frac{r}{h} \cdot \frac{2 + h^2/r^2 + r^2/h^2}{10 + 4h^2/r^2 + 3r^2/h^2}}.$$

Es müsste also sein:

$$(9) \quad f = \frac{l}{2\lambda} = 2 \sqrt{\alpha \pi \frac{r}{h} \cdot \frac{2 + h^2/r^2 + r^2/h^2}{10 + 4h^2/r^2 + 3r^2/h^2}}.$$

Diese Formel ist im Folgenden mit den Beobachtungen an kernlosen Spulen verglichen für  $g/\delta = 1,09$ .

Es würden sich folgende Werte für  $2\sqrt{\alpha\pi}$  ergeben:

$h/2r$	6	5,5	5	4,5	4	3,5	3	2,8	2,6	2,4	2,2	2	1,8
$2\sqrt{\alpha\pi}$	4,76	4,64	4,52	4,42	4,32	4,22	4,17	4,16	4,13	4,10	4,07	4,04	4,01

$h/2r$	1,6	1,4	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,35	0,3
$2\sqrt{\alpha\pi}$	3,98	3,93	3,89	3,88	3,83	3,82	3,82	3,79	3,69	3,56	3,38	3,17

Man sieht also, dass  $\alpha$  mit wachsendem  $h/2r$  etwas zunimmt, wie zu erwarten war; innerhalb des Intervalles

$$2,2 \geq h/2r \geq 1,0$$

ist Formel (9) innerhalb einer Genauigkeit von 5 Proc. erfüllt, und zwar würde der Mittelwert von  $\alpha$  sein:

$$2\sqrt{\alpha\pi} = 3,97, \quad \alpha = 1,26.$$

Angenähert gelten also die theoretischen Betrachtungen. — Sie werden noch viel besser bei den Spulen auf Voll- und Hohlkernen erfüllt, wie folgende Tabelle lehrt, in welcher die Werte von  $f \cdot \sqrt{h/r}$  bei  $g/\delta = 1,09$  für Spulen auf verschiedenen Kernen angegeben ist. Für genügend grosse  $h/r$  ist ja nach (9):

$$(10) \quad f \cdot \sqrt{h/r} = \sqrt{\alpha\pi}.$$

In der That zeigt sich besonders bei den Spulen auf Holzkernen das Product  $f \sqrt{h/r}$  in grossen Intervallen  $h/r$  constant, sodass die Tabelle gut zur Berechnung des Wertes von  $f$  bei einem beliebigen  $h/r$ , welches auf den Tabellen p. 322 u. 323 nicht angeführt ist, benutzt werden kann.<sup>1)</sup>

#### 12. Spulen von wenigen Windungen und einfache Kreise.

Wie die Tabellen p. 322 u. 323 lehren, hat  $f$  für ein gewisses kleines  $h/2r$  ( $h/2r = 0,08$  bis  $0,05$  je nach  $g/\delta$  und

1) Andererseits kann man die Ausgleichung der Beobachtungsfehler sehr zweckmässig durch Ausgleichung der Werte  $f \sqrt{h/r}$  vornehmen. Dies ist bei Aufstellung der Tabellen p. 322 u. 323 teilweise geschehen.

$h/2r$	$f \cdot \sqrt{h/r}$ bei $g/\delta = 1,09$ für Spulen auf						
	Ebonit	kernlos	Ebonit- röhre $w/r = 1/30$	Glas- röhre $w/r = 1/20$	Esche oder Rotbuche	Weiss- buche	Eiche
6,0	2,57	2,38	2,39	2,42	2,65	2,70	2,73
5,5	2,51	2,32	2,33	2,36	2,60	2,64	2,67
5,0	2,45	2,26	2,27	2,30	2,54	2,58	2,61
4,5	2,39	2,20	2,21	2,24	2,48	2,53	2,56
4,0	2,33	2,15	2,16	2,20	2,43	2,49	2,51
3,5	2,30	2,10	2,12	2,16	2,41	2,46	2,48
3,0	2,28	2,07	2,10	2,14	2,39	2,44	2,46
2,8	2,27	2,06	2,09	2,13	2,39	2,44	2,46
2,6	2,27	2,05	2,08	2,13	2,39	2,44	2,46
2,4	2,26	2,03	2,07	2,12	2,39	2,44	2,46
2,2	2,25	2,01	2,06	2,12	2,39	2,44	2,46
2,0	2,25	1,99	2,05	2,11	2,39	2,44	2,46
1,8	2,24	1,97	2,04	2,11	2,39	2,44	2,46
1,6	2,23	1,95	2,03	2,10	2,39	2,44	2,46
1,4	2,22	1,92	2,02	2,09	2,38	2,43	2,46
1,2	2,21	1,90	2,01	2,08	2,38	2,43	2,46
1,0	2,20	1,88	2,00	2,07	2,38	2,43	2,46
0,9	2,20	1,87	1,99	2,07	2,38	2,43	2,46
0,8	2,20	1,86	1,98	2,07	2,38	2,43	2,46
0,7	2,19	1,85	1,98	2,07	2,38	2,43	2,46
0,6	2,18	1,83	1,96	2,05	2,37	2,42	2,45
0,5	2,13	1,79	1,93	2,03	2,32	2,37	2,40
0,4	2,06	1,72	1,85	1,97	2,25	2,29	2,32
0,3	2,00	1,67	1,80	1,92	2,18	2,22	2,25
0,3	1,93	1,61	1,74	1,90	2,11	2,15	2,18
0,2	1,86	1,54	1,67	1,86	2,08	2,07	2,10
0,2	1,77	1,47	1,58	1,82	1,93	1,97	2,00
0,1	1,66	1,38	1,50	1,75	1,82	1,85	1,88
0,1	1,50	1,25	1,39	1,61	1,64	1,65	1,70
0,09	1,47	1,22	1,37	1,57	1,60	1,63	1,66
0,08	1,41	1,17	1,32	1,52	1,55	1,58	1,60
0,07	1,33	1,11	1,26	1,46	1,46	1,48	1,50
0,06	1,25	1,04	1,19	1,37	1,37	1,38	1,40
0,05	1,13	0,94	1,09	1,25	1,25	1,26	1,28
0,04	1,01	0,84	0,98	1,12	1,11	1,12	1,13
—	—	—	—	—	0,94	0,96	0,97

Kern) ein Maximum. Es ist dies auch verständlich, dass  $f$  mit beständig abnehmendem  $h/2r$ , d. h. beständig abnehmender Windungszahl wieder abnehmen muss, da bei einem einfachen Kreise ( $n=1$ )  $f$  wesentlich kleiner ist, als die letzten Zeilen der obigen Tabellen angeben.

Bei Aufstellung dieser letzten Zeilen wurden nun schon Spulen von wenig Windungen benutzt (bis zu 3—5 herunter).

Für noch kleinere Windungszahlen ergaben sich auf Holzkernen folgende Resultate:

$n$	$h/2r$	$h$ cm	$2r$ cm	$g$ mm	$\delta$ mm	$l$ cm	$\frac{1}{2}\lambda$ cm	$f$	Kern
3	0,016	0,4	24,5	2,0	0,4	230	622	2,70	Eiche
2	0,012	0,32	27,0	3,16	0,4	170	375	2,20	"
2	0,012	0,32	27,0	3,16	1,0	170	410	2,41	"
2	0,007	0,20	27,0	2,0	0,4	170	409	2,40	"
1	a)	—	59,6	—	0,4	187	245	1,31	Rotbuche
1	b)	—	58,6	—	0,4	183	257	1,40	} Draht in Rille
1	c)	—	59,0	—	2,0	183	257	1,40	
1	d)	—	77,0	—	2,5	243	259	1,065	

Die vier letzten Reihen a) b) c) d) dieser Tabelle beziehen sich auf  $n=1$ , d. h. auf die *Eigenwellenlänge eines einfachen Kreises*.<sup>1)</sup> Seine Drahtleitung war nahezu geschlossen, die Distanz  $\Delta$  der Drahtenden wurde von 2 cm bis zu  $\frac{1}{2}$  cm verändert, ohne dass  $f$  dadurch beeinflusst wurde. *Ebensowenig hängt* (wie auch aus der Tabelle hervorgeht) *die Schwingungsdauer eines einfachen Kreises von der Drahtdicke ab*.<sup>2)</sup>

Im Falle a) lag der Draht auf einem  $2\frac{1}{2}$  cm dicken,  $5\frac{1}{2}$  cm breiten Holzring, im Falle b) und c) in einer  $\frac{1}{2}$  cm tiefen halbkreisförmigen Rille dieses Holzringes.  $f$  erscheint im Falle b) und c) etwas grösser, als im Falle a), weil der Draht, in der Rille liegend, mehr vom Holze mit seiner gegen

1) Da die Wellenlängen dieser einfachen Kreise viel kleiner waren, als die der Spulen, so wurde der Messcondensator  $C$  ohne Petroleumfüllung benutzt.

2) Dies wird, gerade wie bei einem geraden Drahte, nur so lange gelten, als man die Drahtdicke gegen die Drahtlänge vernachlässigen kann. Vgl. M. Abraham, Wied. Ann. 66. p. 471. 1898.

Luft vergrösserten Dielektricitätsconstante umgeben ist. Im Falle d) wurde der Draht nur durch vier dünne Holzspeichen getragen, dieser Fall entspricht daher einem nur in Luft liegenden, nahezu geschlossenen Kreise.<sup>1)</sup> Auch für ihn ist  $f$  noch um 6,5 Proc. grösser als 1, während für einen geraden dünnen Draht  $f=1$  ist. *Die halbe Eigenwellenlänge eines nahezu zum Kreise geschlossenen dünnen<sup>2)</sup> Drahtes ist also um 6,5 Proc. grösser, als seine Länge.*

Die Vergrösserung der Periode eines geraden Drahtes durch Biegen zu einem Kreise ist wohl verständlich, da die Selbstinduction dadurch kaum merklich abnehmen wird, während die Capacität entschieden zunehmen muss.<sup>3)</sup>

1) Die Distanz der Kreis- und Erregerebene betrug 65 cm und selbst dann war die Intensität der Schwingungen im Kreise noch so gross, dass die Vacuumröhre in 1 cm Abstand von dem einen Drahtende zur Leuchtbeobachtung aufgestellt wurde. — Auch wenn anstatt der Vacuumröhre das Funkenspiel zwischen den auf  $\frac{1}{2}$  mm genäherten zugespitzten Drahtenden als Wellenindicator benutzt wurde, ergab sich derselbe Wert  $\frac{1}{2}\lambda = 259$  cm, wie mit der Vacuumröhre als Indicator. Dieselbe vergrössert also nicht merklich die Capacität des Drahtkreises (vgl. oben p. 296).

2) Dass bei den Verhältnissen des Versuches die Drahtdicke klein genug war, um den für  $f$  erhaltenen Wert als den für beliebig dünne Drähte geltenden anzusehen, folgt praktisch aus den Versuchen b) und c), bei denen  $f$  von  $\delta$  unabhängig ist. Nach Abraham (l. c.) berechnet sich bei einem geraden Draht von 2,5 mm Dicke und 77 cm Länge  $\frac{1}{2}\lambda$  um 0,85 Proc. grösser als seine Länge  $l$ . Wenn beim kreisförmig gebogenen Draht die Correction denselben Betrag hat, wie beim geraden Draht, so würde daher für einen sehr dünnen Kreisdraht  $f=1,057$  zu setzen sein, und nicht 1,065. Ich bemerke aber, dass die Genauigkeit der  $\lambda$ -Vergleichung bei den Versuchen b) und c)  $\frac{1}{4}$  Proc. war, daher halte ich den Wert  $f=1,065$  auch für unendlich dünnen Kreisdraht für richtig.

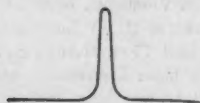
3) Biegt man dagegen den Draht zu zwei nahe bei einander verlaufenden Paralleldrähten, so wird wieder  $f=1$ , wenn die Drähte genügend lang im Vergleich zu ihrer Distanz sind, weil dann die Selbstinduction in gleichem Verhältnis verkleinert ist, wie die Capacität gewachsen ist. Dies wurde constatirt an einer 423 cm langen Parallelleitung (Drahtdistanz 2,7 cm), welche  $\frac{1}{2}\lambda = 426$  cm ergab. Die Differenz 3 cm entsteht durch die Nähe ( $2\frac{1}{2}$  cm) eines Holzmaassstabes. (Die Angaben der Tabellen sind von einem derartigen Fehler durch Nähe des Holzmaassstabes nicht beeinflusst.) — Bei der Biegung zu einem Kreise dagegen sind nur die Enden der Drähte, welche Ladung, aber keinen Strom

13. Eine Stichprobe der Tabellen durch eine Spule mit 23 m halber Eigenwellenlänge. Eine Stichprobe für die Brauchbarkeit der Tabelle habe ich gemacht mit einer auf einem Glascylinder von 1,5 mm Dicke und 5 cm Durchmesser gewickelten Spule aus 0,4 mm dickem, mit Seide isolirtem Kupferdraht von folgenden Parametern:

$h/2r$	$h$ (cm)	$2r$ (cm)	$g$ (mm)	$n$	$l$ (cm)	$g/\delta$	$w/r$
0,89	4,55	5,1	0,49	94	1500	1,23	$1/17$

Nach der Tabelle p. 322 sollte daher sein bei  $w/r = 1/30$   $f = 1,47$ , d. h.  $1/3 \lambda = 1,47 \cdot 1500 = 22,0$  m. Direct konnte eine solch lange Welle nicht gut gemessen werden. Es gelang aber dadurch, dass die Petroleumfüllung des Messcondensators  $C$  ersetzt wurde durch Füllung mit destillirtem Wasser. Durch die dadurch herbeigeführte bedeutende Capacitäterhöhung konnte der Teslatransformator Erregerfunken nur bei sehr kleiner Funkenstrecke ( $1/10$  mm?) erzeugen<sup>1)</sup>, bei genügend

führen, einander genähert, während die stromführenden Mittelteile nur wenig in ihrer Gestalt geändert sind. Daher ist die Selbstinduction unverändert geblieben, dagegen die Capacität ist gewachsen.



Wenn man schliesslich einen Draht in der nebenstehenden Form biegt, so muss  $f < 1$  sein, d. h. seine halbe Wellenlänge ist kürzer als seine Länge, da die stromführenden Mittelteile nur sich nahe kommen, d. h. die Selbstinduction kleiner geworden ist, während die Ladung tragenden Enden sich nicht nahe kommen, d. h. die Capacität nicht vergrössert ist. In der That zeigt ein in dieser Form gebogener Draht, bei welchem die horizontal gezeichneten Enden je 2 m lang waren, die vertical gezeichneten Strecken 132 cm lang waren und einen Axenabstand von 8 mm hatten (Drahtdicke 1 mm)  $1/2 \lambda = 556$  cm. Da hier  $l = 665$  cm war, so ist  $f = 556 : 665 = 0,84$ . Gemessen wurde in der Weise, dass zunächst eine Spule von  $1/2 \lambda = 556$  cm über den Erregerkreis gestellt wurde. Sodann wurde an das eine Spulende das eine Ende des zu messenden Drahtsystems metallisch angelegt, und nun ein 1 cm langer Bügel über der Parallelstrecke des Drahtsystems so verschoben, dass eine am freien anderen Ende des Drahtsystems aufgestellte Vacuumröhre maximal leuchtete.

1) Bei directer Verbindung der Erregerdrähte mit den Secundärpolen des Inductoriums konnten keine Erregerfunken erzeugt werden, obwohl die Schlagweite des Inductoriums (40 cm) viel grösser war, als

kräftiger Erregung des Inductoriums (30 Volt) und gesteigerter Primärfunkenstrecke des Teslatransformators (3—4 cm) gelang aber die Herstellung der Erregerfunken ganz gut. Die Resonanzlage des Condensators ergab sich sehr gut bei  $d = 9,6$  mm. Bei Petroleumfüllung hätte diesem  $d$  eine Wellenlänge entsprochen (vgl. die Curve der Fig. 4 oben p. 301)  $\frac{1}{2}\lambda = 360$  cm, bei Wasserfüllung muss daher die Wellenlänge mit dem Verhältnis 9:1,41 der Quadratwurzeln aus den Dielektricitätsconstanten des Wassers und des Petroleums<sup>1)</sup> multiplicirt werden. Daher ergibt sich

$$\frac{1}{2}\lambda = 360 \cdot \frac{9}{1,41} = 23 \text{ m.}$$

Die Uebereinstimmung dieser Zahl mit der berechneten (22 m) muss als gute bezeichnet werden, besonders in Anbetracht der Thatsache, dass wegen der Begrenzung der Wasserfüllung des Condensators (vgl. Fig. 2, p. 295), seine Capacität um etwas weniger zunehmen muss, als der Dielektricitätsconstante des Wassers entspricht (zumal da der Plattenabstand  $d = 9,6$  mm ziemlich bedeutend war), sodass  $\frac{1}{2}\lambda$  etwas kleiner als 23 m gewesen sein muss, und dass die berechnete Zahl  $\frac{1}{2}\lambda = 22,0$  m deshalb etwas zu klein berechnet ist, weil  $w/r = \frac{1}{17}$  ist, und nicht  $\frac{1}{20}$ , wie Tabelle p. 322 voraussetzt.

Die hier angewandte Methode, die Badflüssigkeit des Erregercondensators  $C$  zu verändern, ist allgemein bequem anzuwenden, wenn man die Periode in grossen Intervallen variiren will.<sup>2)</sup> Bei Luftfüllung und 5 cm Plattendistanz des Condensators  $C$  beträgt  $\lambda = 300$  cm = 3 m, bei Wasserfüllung und 1 mm Plattendistanz von  $C$  beträgt  $\lambda = 13300$  cm = 133 m. In letzterem Falle muss man wegen der grossen Capacität

die Schlagweite des Teslatransformators. Der Grund liegt offenbar darin, dass durch die Leitfähigkeit des Wassers die Spannung zwischen den Erregerkugeln nie sehr hoch wird, da sie bei direct angelegtem Inductorium nur verhältnismässig langsame Zufuhr erhält. Bei Zwischenschaltung eines Teslatransformators setzt diese Spannung plötzlich ein und wird dann durch die Leitfähigkeit des Wassers nicht momentan so stark erniedrigt, dass nicht doch ein Erregerfunke zu stande kommen kann.

1) Die Dielektricitätsconstante des Petroleums ist nach Anm. 2 auf p. 300 gleich 1,98 gefunden worden.

2) Eine solche Methode ist von E. Marx (Sächa. Ber. math.-phys. Kl., Sitzung v. 21. October 1901) als bisher fehlend hingestellt worden.

von  $C$  nur ein genügend kräftiges Inductorium und Tesla-transformator verwenden, damit überhaupt ein Funkenspiel zur oscillatorischen Entladung von  $C$  zu stande gebracht werden kann. — Wenn man die Primärleitung aus einem grösseren Kreise aufbaut, als es hier geschehen ist (21 cm Durchmesser), kann man natürlich die Wellenlänge noch weiter steigern.

14. *Oberschwingungen von Spulen.* Dieselben können nach der dargelegten Methode leicht constatirt werden mit genügend langen Spulen. Bei einer Spule<sup>1)</sup> auf Ebonitvolleycylinder von  $2r = 2,83$  cm,  $h = 11,52$  cm, d. h.  $h/2r = 4,07$  ergaben sich drei Resonanzeinstellungen des Condensators  $C$ , die erste (kräftigste Resonanz) ergab die Wellenlänge:

$$\frac{1}{2}\lambda = 771 \text{ cm (Grundschiwingung),}$$

die zweite:

$$\frac{1}{2}\lambda_1 = 466 \text{ cm (1. Oberschiwingung),}$$

die dritte:

$$\frac{1}{2}\lambda_2 = 351 \text{ cm (2. Oberschiwingung).}$$

Dass dies Oberschwingungen waren, konnte leicht constatirt werden, indem die Vacuumröhre an der Spule entlang geschoben wurde. Es ergaben sich bei Einstellung des Condensators  $C$  auf  $\frac{1}{2}\lambda = 466$  cm zwei Nullstellen der Spule, an denen die Vacuumröhre nicht leuchtete.<sup>2)</sup>

Bei der zweiten Oberschwingung ergaben sich drei Nullstellen, eine in der Mitte der Spule, und zwei um je 1 cm vom Spulenende entfernt. Diese Distanz ist kleiner, als der Hälfte der Distanz zweier Nullstellen entspricht ( $4,76:2 = 2,4$  cm), die Potentialknoten teilen also die Spule nicht in gleiche Intervalle von je  $\frac{1}{4}\lambda$ .

Für eine andere Spule von  $2r = 2,76$  cm,  $h = 5,6$  cm, d. h.  $h/2r = 2,02$ ,  $n = 114$ ,  $\delta = 0,4$ ,  $g = 0,5$ ,  $l = 994$  cm ergab sich

$$\frac{1}{2}\lambda = 1102 \text{ cm (Grundschiwingung),}$$

$$\frac{1}{2}\lambda_1 = 651 \text{ cm (1. Oberschiwingung).}$$

1) Es war  $n = 107$ ,  $\delta = 1$  mm,  $g/\delta = 1,09$ ,  $l = 953$  cm.

2) Bei intensiverer magnetischer Koppelung, die man einfach durch Annäherung der Spule an den Erreger erhält, leuchten die Spulendrähte selbst. Die Knoten der Potentialschwankung kennzeichnen sich dann durch Dunkelstellen an der Spule. Dies ist dieselbe Erscheinung, welche in grösserem Maassstabe kürzlich A. Seibt (Elektrotechn. Zeitschr. 1902. p. 411. Heft 19; Dissert. Rostock 1902) beschrieben hat.

Die Oberschwingungen sind also nicht harmonisch zur Grundschiwingung (offenbar wegen der intensiven magnetischen Koppelung der einzelnen Teile, in die sich eine Spule bei einer Oberschwingung teilt). Das Verhältnis der Schwingungszahlen von Grundschiwingung zu den Oberschwingungen hängt etwas von  $h/2r$  ab, denn es ist

	$h/2r = 4,1$	$h/2r = 2,0$
$\lambda : \lambda_1$	1,65	1,69

15. *Vergrößerung der Periode von Drahtspulen durch angelegte Capacität.* Wurde an die auf Rotbuchenkern gewickelte Spule der Parameter:

$h/2r$	$h$	$2r$	$g$	$n$	$\delta$	$l$	$\frac{1}{2}\lambda$
5	15	3	3,16	48	1	461	347

an das eine Drahtende eine Messinghohlkugel von 7,8 cm äusserem Durchmesser angelegt, so vergrösserte sich die Wellenlänge von  $\frac{1}{2}\lambda = 347$  cm auf  $\frac{1}{2}\lambda = 427$  cm. Zugleich rückte der Knoten des Potentials von der Mitte der Spule um 3 cm nach dem Ende der Spule zu, an welches die Kugel angelegt war, d. h. der Potentialknoten war um 4,5 cm von diesem Spulenende und um 10,5 cm vom freien Spulenende entfernt. Die Lage des Potentialknotens wurde wiederum erkannt dadurch, dass ich die Vacuumröhre an der Spule entlang führte, während Resonanzschwingungen in der Spule erzeugt sind. Die Vacuumröhre leuchtet dann in der Knotenstelle des Potentials nicht auf.

Ebenso vergrösserte sich die halbe Wellenlänge einer 9 cm langen Spule von 1,8 cm Durchmesser ( $h/2r = 5$ ) von  $\frac{1}{2}\lambda = 231$  cm auf  $\frac{1}{2}\lambda = 314$  cm, wenn eine 18 cm grosse Messingscheibe an das eine Spulenende angelegt wurde.

Die Veränderung der Periode einer Spule durch an ein Ende angehängte Capacität kann in folgender Weise theoretisch abgeleitet werden:

Die Axenrichtung der Spule nehmen wir als  $z$ -Coordinate und setzen die Stromstärke  $i$  an einer beliebigen Stelle  $z$  der Spule

$$(11) \quad i = A \cdot \sin 2\pi \frac{t}{T} \cos \frac{\pi z}{2a}.$$

Bei  $z=0$  liegt dann der Strombauch, d. h. der Potentialknoten, bei  $z=a$  liegt der Stromknoten, d. h. der Potentialbauch. Dies ist das freie Ende der Spule, während bei  $z=-a'$  eine Capacität  $C'$  angelegt sein möge. Bezeichnet man das Potential der Spule an einer beliebigen Stelle  $z$  mit  $V$ , so muss an dem Spulenende  $z=-a'$ , an welchem das Spulenpotential identisch ist mit dem Potential auf der angelegten Capacität, die Bedingung erfüllt sein:

$$(12) \quad i = -C' \frac{\partial V}{\partial t} \quad \text{für } z = -a',$$

wenn die positive Stromrichtung nach der positiven  $z$ -Axe gerechnet wird, d. h. von  $C'$  fortgerichtet.

Bezeichnet man nun die auf der Länge  $dz$  der Spule an einer beliebigen Stelle  $z$  vorhandene elektrische Ladung durch  $e \cdot dz$ , so muss diese dadurch entstehen, dass an dieser Stelle weniger Strom austritt, als eintritt. Daher entsteht die Relation:

$$(13) \quad -\frac{\partial i}{\partial z} = \frac{\partial e}{\partial t}.$$

Andererseits ist für jede Stelle  $z$  der Spule

$$(14) \quad e = \mathcal{C} \cdot V,$$

wenn  $\mathcal{C}$  die Capacität der Längeneinheit der Spule ( $dz=1$ ) an der Stelle  $z$  bedeutet. Aus (11), (13) und (14) gewinnt man

$$(15) \quad \mathcal{C} \frac{\partial V}{\partial t} = A \sin 2\pi \frac{t}{T} \cdot \frac{\pi}{2a} \sin \frac{\pi z}{2a},$$

und daher ergibt (12) die Bedingung:

$$(16) \quad \cos \frac{\pi a'}{2a} = \frac{C'}{\mathcal{C}} \cdot \frac{\pi}{2a} \sin \frac{\pi a'}{2a},$$

oder

$$(17) \quad \frac{\pi}{2a} \cdot \operatorname{tg} \frac{\pi a'}{2a} = \frac{\mathcal{C}}{C'}.$$

Diese Gleichung kann zunächst dazu benutzt werden, um bei beobachteten  $a$  und  $a'$  die Capacität  $\mathcal{C}$  der Längeneinheit der Spule zu finden. In dem oben angeführten Falle war z. B.  $a=10,5$ ,  $a'=4,5$ ,  $C'=3,9$  cm (gleich Radius der Messingkugel). Daher folgt aus (17)

$$\mathcal{C} = 3,9 \cdot \frac{\pi}{21} \operatorname{tg} 38,5^\circ = 0,465,$$

für die Capacität der Längeneinheit der Spule an der Stelle  $z = \pm 4,5$  cm.

Nun ist nach der Formel (7) oben p. 327 die ganze Capacität  $C$  einer Spule der Länge  $h = 2a'$  gegeben. Diese Capacität  $C$  verteilt sich auf die Länge  $a' = h/2$ , jedoch nicht gleichmässig, sondern die Elemente  $dz$  der Spule haben um so mehr Gewicht, je weiter sie vom Potentialknoten entfernt sind. Die Capacität  $\mathcal{C}$  der Längeneinheit der Spule an der Stelle  $z = a'$  wird also dadurch erhalten, dass die ganze Capacität  $C$  dividirt wird durch eine Länge, die kleiner als  $a'$  sein muss, nämlich durch die Länge

$$\int_0^{a'} dz \sin \frac{\pi z}{2a'} = \frac{2}{\pi} a'.$$

Daher wird nach (7):

$$(18) \quad \mathcal{C}_{(z=a')} = \frac{C}{a'} \cdot \frac{\pi}{2} = \alpha \pi \frac{r}{a'} \frac{2 + \left(\frac{2a'}{r}\right)^2 + \left(\frac{r}{2a'}\right)^2}{10 + 4\left(\frac{2a'}{r}\right)^2 + 3\left(\frac{r}{2a'}\right)^2}.$$

In unserem Falle ist  $\alpha = 1,8^1$ ,  $r = 1,5$ ,  $a' = 4,5$ , daher

$$\mathcal{C} = 0,465,$$

d. h. der berechnete Wert stimmt genau mit dem aus den Beobachtungen gewonnenen. Wenn nun auch diese genaue Uebereinstimmung etwas zufällig sein mag, so zeigt es doch, dass Formel (18) zur Taxirung der Spulencapacität der Längeneinheit brauchbar ist.

Die theoretische Berechnung der Veränderung von  $\frac{1}{2}\lambda$  einer Spule durch einseitig angehängte Capacität gestaltet sich daher nun so, dass man zunächst aus (17) und (18) und gegebener Gesamtlänge  $a + a'$  der Spule die Grösse  $a$  berechnet, d. h. die Lage des Potentialknotens. Nun ist  $\frac{1}{2}\lambda$  sehr einfach durch die Ueberlegung zu finden, dass die Spule dieselbe Periode haben muss, wie eine freie Spule der Gesamtlänge  $h = 2a$ .

1) Zu berechnen aus Tabelle p. 329.

Daher ist allgemein die Eigenwellenlänge  $\lambda'$  bei angehängter Capacität  $C'$ :

$$(19) \quad \frac{1}{2} \lambda' = l \cdot \frac{2a}{h} \cdot f(2a/2r, g/\delta, e),$$

und

$$(20) \quad \frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{2a}{h} \cdot \frac{f(2a/2r, g/\delta, e)}{f(h/2r, g/\delta, e)},$$

wobei  $f$  aus den oben p. 322 u. 323 angegebenen Tabellen zu entnehmen ist, und  $h$  die Spulenhöhe bedeutet. Da  $2a$  stets grösser als  $h$  ist, so wird also die Periode einer Spule durch an einem Ende angelegte Capacität  $C'$  stets vergrössert, aber stets (d. h. selbst bei  $C' = \infty$ ,  $a = h$ ) um weniger als das Doppelte, da  $f(2a/2r) < f(h/2r)$ .

Bei unserer Spule war  $2a = 21$ ,  $2r = 3$ ,  $h = 15$ , daher

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{21}{15} \cdot \frac{0,70}{0,78} = 1,26,$$

während beobachtet wurde  $\lambda'/\lambda = 1,23$ .

Wenn die angelegte Capacität  $C'$  sehr klein ist, so ist  $a' = a(1 - \zeta)$ , wo  $\zeta$  eine kleine Zahl ist. Dann wird nach (17)

$$(21) \quad C' = \mathfrak{C} \cdot \frac{2a}{\pi} \operatorname{tg} \frac{\pi}{2} \zeta = \mathfrak{C} \cdot a \zeta = \mathfrak{C} \cdot \frac{h \zeta}{2},$$

falls  $h$  die Spulenhöhe ist.

Ferner ist

$$\frac{1}{2} \lambda = f \cdot l, \quad \frac{1}{2} \lambda' = f \cdot l \cdot 2a/h,$$

d. h.

$$\lambda' : \lambda = 2a : h,$$

oder da  $a + a' = h$  ist, so folgt

$$2a - a\zeta = h = 2a(1 - \frac{1}{2}\zeta),$$

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = 1 + \frac{1}{2}\zeta, \quad \frac{1}{2}\zeta = \frac{\lambda'}{\lambda} - 1.$$

Daher ergibt (21):

$$(22) \quad C' = \mathfrak{C} \cdot h \left( \frac{\lambda'}{\lambda} - 1 \right),$$

oder, wenn man den Wert  $\mathfrak{C}$  nach (18) benutzt und  $h (= 2a')$  gross gegen  $2r$  (Spulendurchmesser) ist:

$$(23) \quad C' = \frac{\pi \pi}{4} \cdot 2r \left( \frac{\lambda'}{\lambda} - 1 \right).$$

Durch diese Gleichungen kann man bequem sehr kleine Capacitäten bestimmen, z. B. die Capacitätsvermehrung einer Vacuumröhre durch intensives Leuchten.

Z. B. ergab eine Spule ohne Kern von 100 Windungen von 1 mm dickem blanken Kupferdraht der Höhe  $h = 30$  cm und des Durchmessers  $2r = 1,7$  cm den Wert  $\frac{1}{2}\lambda = 277$  cm bei schwachem Leuchten der an ein Spulenende gelegten Vacuumröhre, dagegen den Wert  $\frac{1}{2}\lambda' = 286$  cm bei starkem Leuchten (vgl. oben p. 297). Daher ist die Capacitätsvermehrung der benutzten Röhre durch starkes Leuchten, da hier  $\alpha$  etwa gleich 2 zu taxiren ist:

$$C' = r\pi \cdot \frac{9}{277} = 0,09 \text{ cm.}$$

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

(Eingegangen 26. Juni 1902.)

#### 4. Ueber die Capillarität der Lösungen; von Joh. Mathieu.

(Auszug aus der Bonner Dissertation.)

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der höchst merkwürdigen Erscheinung, dass sich in Membranen, wenn sie in eine Salzlösung tauchen, eine Lösung herstellt, deren Concentration geringer ist als die der umgebenden Lösung. Diese Thatsache wurde zuerst von Physiologen beobachtet.

Nachdem Sömmering und Brücke teils experimentell, teils theoretisch dieses Verhalten zu ergründen versucht hatten, widmete Ludwig dem Problem eine eingehendere Forschung. Dieser<sup>1)</sup> lieferte den experimentellen Nachweis, dass tierische Blase aus Salzlösung verdünnte Lösung imbibirt durch folgenden Versuch: „Wenn man in einer gesättigten kalten Lösung von chemisch reinem Kochsalz eine wohl ausgewaschene und lufttrockene Blase sich in einem mit eingeschlifftem Stopfen versehenen Glase imbibiren lässt, so vermag die Blase der Lösung so viel Wasser zu entziehen, dass bald eine bedeutende Krystallisation von NaCl entsteht.“ Ludwig stellte auch quantitative Versuche an. Er tauchte die Häute in eine Salzlösung von bekannter Concentration, presste die imbibirten Häute aus und untersuchte die ausgepresste Lösung auf ihren Salzgehalt. Auf diese Weise stellte er den Procentgehalt der Verdünnung fest.

Auffallend ist es, dass Physiker sich nicht eingehender mit dieser höchst bemerkenswerten Eigenschaft der Membranen befasst haben, und dies um so mehr, als bei einer Theorie der Capillarität von Lösungen diese Erscheinung, wie weiter unten besprochen werden wird, eine wichtige Rolle spielt. Ich will hier schon vorausschicken, dass es nicht angängig ist, Capillarconstanten durch Messung von Steighöhen zu ermitteln.

1) K. Ludwig, Zeitschr. für rationelle Medicin von Henle und Pfeufer 8. p. 19. 1849.

Die Untersuchung richtet sich hauptsächlich darauf, Anhaltspunkte zu finden für die Messung der eintretenden Konzentrationsunterschiede. Der Grad der Verdünnung liesse sich ja durch chemische Analyse ermitteln, vorausgesetzt, dass man die nötige Quantität Flüssigkeit aus den Poren erhalten kann, was meistens nicht der Fall ist. Ich suchte die Konzentrationsunterschiede auf elektrochemischem Wege zu bestimmen. Die Theorie, die zu Grunde liegt, ist folgende. Denkt man sich einen Thoncylinder von der Art, wie er im Daniellelement gebraucht wird, und füllt ihn mit Quecksilber an, taucht ihn dann in eine Salzlösung, so wird in die Poren des Thoncylinders die Lösung eintreten. Die Concentration derselben wird geringer sein als die der äusseren Lösung. Das Quecksilber wird mit der Lösung in den Poren auf diese Weise in Berührung treten. Stellt man nun in dieselbe Lösung ein Glasnäpfchen mit Quecksilber, so hat man mit diesem System die Anordnung einer Konzentrationskette. Verbindet man also durch einen Metalldraht die beiden Quecksilbermassen, so wird in dem so gebildeten Kreise ein Strom fliessen, dessen elektromotorische Kraft messbar ist. Aus dieser kann man dann auf die Concentrationen schliessen. Hat man nämlich eine Konzentrationskette, deren eine Lösung die Concentration der eben gebrauchten Salzlösung besitzt, verdünnt dann die andere Lösung so lange, bis die vorhin gemessene Kraft auftritt, so kann man den Schluss ziehen, dass in den Poren des Thoncylinders sich eine Lösung befand von derselben Concentration wie die der verdünnten der Konzentrationskette. Dabei ist vorausgesetzt, dass allgemein an der Quecksilberfläche die Concentration nicht wesentlich geändert wird.

Untersucht wurden: Thonzellen, Thonplatten, Pergamentpapier und Schweinsblase.

Zum besseren Verständnis will ich schon an dieser Stelle kurz die Ergebnisse der Arbeit andeuten:

In capillaren Räumen stellen sich bei der Untersuchung elektrolytischer Lösungen solche von anderer Zusammensetzung her. Es treten Konzentrationsunterschiede auf, die eine beträchtliche Grösse erreichen je nach der Feinheit der capillaren Räume.

Ein ferneres Ergebnis ist der Nachweis, dass die Gleichung

der Capillarconstante, welche eine Beziehung liefert zwischen Steighöhe und Radius, auf Lösungen nicht anwendbar ist.

Die elektromotorischen Kräfte wurden nach der Compensationsmethode gemessen. Als constante Kraft diente ein Normal-Westonelement, dessen Temperaturcoefficient vollkommen zu vernachlässigen war. Der Haupt- und Galvanometerstromkreis konnten durch einen Doppelstromschlüssel gleichzeitig geöffnet und geschlossen werden. Das benutzte Galvanometer war ein Spiegelgalvanometer von Edelmann nach dem Princip von Deprez-d'Arsonval.

#### Erster Teil.

#### Versuche mit Membranen.

##### A. Membranen in Normal- $\text{SO}_4\text{Cd}$ -Lösung.

##### a) Thonzellen.

Die benutzten Thonzellen waren in ihrem oberen Teile innen und aussen mit einer Glasur versehen, sodass Flüssigkeit nur im unteren Teile diffundiren konnte. Die ganze Zelle war 8,5 cm, der unglasirte Teil 5 cm lang. Die innere Weite betrug 13 mm. Die Dicke der Wand schwankte sehr. Während z. B. die Wand an der einen Seite nur 1,5 mm dick war, hatte die andere Seite eine Wandstärke von 4,5 mm. Die Dicke des Bodens variirte zwischen 10 und 15 mm.

Da die Quecksilbersalze mit Ausnahme von  $\text{NO}_3\text{Hg}$  zum Teil in Wasser unlöslich sind, zum Teil sich ihre Lösungen bei Berührung mit Hg zersetzen, so wurde zuerst eine Normal-lösung von  $\text{SO}_4\text{Cd}$  und 3 proc. Cd-Amalgam gebraucht. Die Zelle wurde mit Amalgam so hoch angefüllt, dass es noch ca. 1 cm innerhalb des glasirten Teiles stand. Die Thonzelle wurde dann mittels eines festanschliessenden Gummiringes, die eigens zu diesem Zwecke angefertigt worden waren, in einen Ebonitdeckel gehängt und in die  $\text{SO}_4\text{Cd}$ -Lösung getaucht, die sich in einem Becherglase befand. Auf dem Boden desselben stand ein kleines Glasnäpfchen mit demselben Amalgam. Durch einen Gummistopfen mit einer Durchbohrung, durch welche die eine Elektrode führte, wurde die Thonzelle geschlossen. Als Elektroden dienten Platindrähte, die in enge Glasrohre eingeschmolzen waren. Die andere Elektrode tauchte in das

Amalgam, welches sich in dem Näpfchen befand. Fig. 1 zeigt das Element im Querschnitt. Stets war die Elektrode in der Thonzelle negativer Pol. In den folgenden Tabellen sind die gemessenen Kräfte in Volt angegeben. In der ersten Columnne stehen die Tage, an welchen die Kräfte gemessen wurden, in der zweiten die grösste und in der dritten Columnne die kleinste Kraft an dem betreffenden Tage. Am Schlusse einer jeden Tabelle steht das Verhältniss der Concentrationen der äusseren Lösung, die gleich 1 gesetzt ist, und der Lösung in den Poren. Die letztere ist durch Vergleich mit wirklich gemessenen Concentrationsketten gefunden, wie später unten des weiteren ausgeführt werden wird. Der Berechnung ist der erste Wert in jeder Tabelle zu Grunde gelegt.

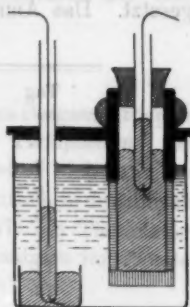


Fig. 1.

## Erste Thonzelle (roter Thon).

Diese Thonzelle zeigte in den ersten 14 Tagen erhebliche Schwankungen; darauf wurden folgende Werte beobachtet:

Tag	E.M.K.	
15.	0,000 23	—
16.	0,000 30	0,000 27
17.	0,000 30	0,000 26
18.	0,000 36	0,000 30
19.	0,000 30	0,000 26
22.	0,000 32	0,000 26
23.	0,000 36	0,000 31
24.	0,000 37	0,000 35
25.	0,000 32	0,000 26

Verhältniss der Concentrationen 1 : 0,96.

Von den anderen Thonzellen will ich nur den Durchschnittswert anführen. Eine zweite Zelle ergab eine elektromotorische Kraft von 0,00025 Volt und eine dritte 0,00028 Volt. Das Verhältniss der Concentrationen ist hier 1 : 0,96 bez. 1 : 0,97.

Bei diesen Versuchen stieg Lösung zwischen Thonwand und Amalgam in die Höhe und verdunstete, sodass schliesslich die Oberfläche des Amalgams mit einer Salzschrift bedeckt

war. Um dieses Steigen der Lösung zu verringern, wurde das Amalgam in der Zelle unter Druck von 40–50 cm Hg gesetzt. Das Amalgam in der Zelle war – Pol.

Vierte Thonzelle.

Tag	E.M.K.	
1.	0,000 29	0,000 28
8.	0,000 23	0,000 21
9.	0,000 27	—
10.	0,000 26	0,000 23
11.	0,000 26	0,000 24
12.	0,000 25	0,000 24
13.	0,000 33	0,000 25
14.	0,000 31	0,000 28
	etc.	

Bei Anwendung von Druck blieb die Kraft constanter.

b) Thonplatten.

Die zweite Reihe der Versuche erstreckte sich auf Thonplatten. Sie bestanden aus der sogenannten Pukall'schen Masse. Ihr Durchmesser betrug 5 cm und ihre Dicke 1,5 mm. Sie wurden mit Siegellack an das eine Ende eines Glaszylinders angekittet, der an beiden Enden abgeschliffen war. Dieser Cylinder wurde mittels eines Gummiringes in eine Ebonitplatte gehängt und dann in ein Becherglas getaucht, welches zum Teil mit Normal- $\text{SO}_4\text{Cd}$ -Lösung gefüllt war. Um Verunreinigungen zu verhindern, wurde der Glaszylinder oben mit einem Kork verschlossen, durch welchen die eine Elektrode führte. Das Amalgam im Cylinder war stets – Pol. Ich will auch hier nur eine Tabelle vollständig anführen.

Erste Thonplatte.

Tag	E.M.K.	
1.	0,004 23	—
4.	0,000 63	—
5.	0,000 51	0,000 50
8.	0,000 57	0,000 53
9.	0,000 60	0,000 59
10.	0,000 60	0,000 54

Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,63.

Eine zweite Thonplatte ergab einen Wert von 0,00400 Volt und eine dritte 0,00250 Volt. Das Verhältnis der Concentrationen ist 1:0,64 bez. 1:0,76.

e) Pergamentpapier.

Gebraucht wurde gewöhnliches käufliches Pergamentpapier. Dasselbe erwies sich nicht so geeignet wie Thonplatten. Die einzelnen Stellen in demselben Bogen verhielten sich ganz verschieden. Runde Scheiben wurden ausgeschnitten, in destillirtem Wasser gekocht und in derselben Weise wie die Thonplatten auf einen Glaszylinder festgekittet. Das Amalgam im Cylinder war stets — Pol.

1. Versuch.

Tag	E.M.K.	
1.	0,021 00	0,012 00
2.	0,000 44	—
3.	0,000 16	0,000 07
4.	0,000 15	0,000 13

etc.

Verhältnis der Concentrationen 1:0,10.

Ein zweites und drittes Stück ergaben 0,01100 bez. 0,0195 Volt. Verhältnis der Concentrationen 1:0,30 bez. 1:0,12.

d) Schweinsblase.

Zum Schlusse wurde noch Schweinsblase untersucht. Dieselbe wurde ganz frisch zwei Tage lang mit Alkohol ausgezogen, darauf mit destillirtem Wasser ausgewaschen und über ein Becherglas ausgespannt und getrocknet. Eine runde Scheibe wurde wie bei Waschleder auf einen Glaszylinder aufgekittet. Die Lage der Blase, d. h. ob die innere oder äussere Seite gegen die Lösung oder gegen das Amalgam gerichtet war, konnte ich unberücksichtigt lassen. Denn wie Matteuci und Cima<sup>1)</sup> gefunden haben, ist dies auf die Resultate von grossem Einfluss nur bei frischen Membranen, die entweder von noch lebenden oder kurz vor dem Experiment getöteten Tieren ge-

1) C. Matteuci u. A. Cima, Ann. de chim. et phys. 13. p. 82 u. 83. 1845. Uebersetzt in Haeser's Archiv 1845.

nommen werden. Bei getrockneten und wieder aufgeweichten Membranen fanden sie die Lage ohne Einfluss. Das Amalgam im Glaszylinder war — Pol.

## 1. Versuch.

Tag	E.M.K.	
1.	0,025 00	0,017 60
2.	0,008 20	0,000 67

Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,06.

Ein zweites und drittes Stück ergaben 0,008 50 bez. 0,020 50 Volt. Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,39 bez. 1 : 0,10.

B. Membranen in  $\text{NO}_3\text{Hg}$ -Lösung.

Die bisher untersuchten Membranen wurden gleichfalls in bei  $18^\circ\text{C}$ . gesättigter  $\text{NO}_3\text{Hg}$ -Lösung untersucht. Da war es mir zunächst auffallend, dass Des Coudres<sup>1)</sup> bei der Untersuchung elektromotorischer Kräfte zwischen verschieden gekrümmten Hg-Elektroden in  $\text{NO}_3\text{Hg}$ -Lösung so kleine Werte beobachtet hatte. Die Werte, die Des Coudres erhielt, waren von der Grössenordnung  $10^{-6}$ , während ich Kräfte von der Grössenordnung  $10^{-4}$  beobachtete. Ich wiederholte deshalb die Des Coudres'schen Versuche. Das Pergamentpapier wurde vorher in destillirtem Wasser ausgekocht und darauf getrocknet. Die eine Hg-Elektrode stand unter einem Druck von 40 cm Hg. Diese war — Pol. Der Anfangswert betrug 0,015 Volt, sank aber am ersten Tage bis auf 0,000 115 Volt. Am zweiten Tage wurde noch eine Kraft von 0,000 090 Volt beobachtet. Des Coudres erhielt bei diesem Druck nur eine Kraft von 0,000 009 5 Volt. Bei einem zweiten Versuche, wo der Druck 10 cm Hg betrug und wo ebenfalls das Hg unter Druck — Pol war, ergab sich ein Anfangswert von 0,02 Volt, der am ersten Tage bis 0,000 245 Volt sank. Am zweiten Tage war noch eine Kraft von 0,000 088 Volt vorhanden. Wahrscheinlich hatte Des Coudres noch längere Zeit gewartet, ehe er seine Messungen vornahm.

1) Th. Des Coudres, Wied. Ann. 46. p. 294. 1892.

Bei dem Versuche mit der Thonzelle, wo Druck angewendet worden war, konnte ich daher im Vergleich zu den grossen Kräften, die ich erhielt, die Des Coudres'schen Kräfte vollkommen vernachlässigen.

Im allgemeinen wurden bei den Versuchen mit  $\text{NO}_3\text{Hg}$ -Lösung eindeutige Resultate nicht erzielt. Die Elektrode an der Membran war bald —, bald + Pol, was ich nicht zu erklären vermochte.

Aus diesen Versuchen konnte ich den Schluss ziehen, dass bei tierischen Membranen sowie bei Pergamentpapier, besonders wenn man grössere Stücke zur Untersuchung benutzt, es schwer halten wird, übereinstimmende Werte zu erzielen. Denn durch den einseitigen Druck des Amalgams im Cylinder wird die Membran zu sehr ausgedehnt, es findet eine Durchbiegung derselben statt. Dadurch wird eine Erweiterung der Poren, die ja die Hauptrolle spielen, eintreten, sodass diese zum Schlusse ganz verschieden sind von den ursprünglich vorhandenen Poren. Von übereinstimmenden Resultaten kann dann natürlich keine Rede mehr sein. Ferner ist das Anschwellen tierischer Membranen zu berücksichtigen, wenn sie sich in Flüssigkeit befinden. Bei Thonplatten wird noch ein Uebelstand vermieden. Um zu Gesetzmässigkeiten zu gelangen, muss man die verschiedensten Substanzen, z. B. Lösungen mit derselben Membran untersuchen; denn wie experimentell gezeigt worden ist, verhalten sich auch Stücke aus derselben Blase ganz verschieden. Da solche Versuche sich aber über Wochen hinaus erstrecken, so wird bei einer tierischen Membran sich in dieser Zeit die Beschaffenheit ändern; durch das häufige Abtrocknen können Verletzungen eintreten, von der stets aufgeweichten Membran lösen sich Teilchen ab, auch kann je nach der Lösung, in welcher die Membran eintaucht, eine chemische Zersetzung eintreten. Bei Thonplatten sind diese Missstände ausgeschlossen.

Nach diesen Betrachtungen wird man es wohl verstehen können, wenn Fick<sup>1)</sup> den Wunsch ausspricht nach einem constanteren und einfacheren Material zu den Versuchen als die so sehr veränderlichen und complicirt gebauten tierischen Membranen.

1) A. Fick, Pogg. Ann. 94. p. 86. 1855.

## Zweiter Teil.

## Versuche mit Capillaren.

Weil ich einerseits das Verhalten von  $\text{NO}_3\text{Hg}$ -Lösung ergründen wollte, anderseits auch zu der Ueberzeugung gekommen war, dass die Verhältnisse für eine vollständige Erklärung aller Vorgänge zu complicirt waren, beschloss ich, die vorher beschriebenen Versuche mit einer einzigen Capillare anzustellen.

## Versuchsanordnung.

Ein Thermometerrohr wurde gereinigt, getrocknet und dann zu einer feinen Spitze ausgezogen. Der ausgezogene Teil wurde an das eine Ende eines ca. 80 cm langen Glasrohres vom 5 mm innerer Weite angeschmolzen. Dieses Rohr wurde zum Teil mit Hg gefüllt und die Capillare durch Variiren des Druckes auf ihre Empfindlichkeit geprüft, d. h. auf das sofortige Reagiren der Stellung des Hg-Meniscus auf Druckänderungen. Um den Druck beliebig variiren zu können, hatte ich mir einen zweckentsprechenden Apparat construiert.

Die Kräfte wurden in derselben Weise gemessen, wie im ersten Teile der Arbeit. Bei dem ungeheuer grossen Widerstande in der Capillare zeigte sich das Galvanometer von Edelmann nicht empfindlich genug. Es wurde deshalb das Galvanometer von Dubois-Rubens benutzt, welches mit dem leichtesten Gehänge versehen wurde. Um das Instrument vor Erschütterungen zu schützen, wurde es in Gummi aufgehängt. Diese Vorrichtung erwies sich als zweckmässig. Bei nicht zu grossen Erschütterungen konnte gemessen werden.

## Capillaren.

Die Capillaren zog ich aus den verschiedensten Sorten von Capillarrohren, nahm aber schliesslich Thermometerrohr von 5 mm Dicke, dessen innere Oeffnung einen Radius von ca. 0,077 mm hatte. Ich kittete sie mit Schellack an das Glasrohr an.

Die Capillaren tauchten in ein Gefässchen von 2 cm innerer Weite, in welches unten seitlich ein Platindraht eingeschmolzen war. Um die Verdunstung zu verhindern, wurde es mit einem Gummistopfen mit doppelter Durchbohrung verschlossen. Durch die eine Durchbohrung ging die Capillare, durch die andere führte ein kleines Glasröhrchen, durch welches die Luft im Inneren des Gefässchens mit der äusseren

communiciren konnte (Fig. 2). Die Capillaren wurden mit einem Mikroskop beobachtet, in welchem sich eine Scala befand mit 30 Teilstreichen, die je 0,2 mm voneinander entfernt waren.

Als Elektrolyt diente eine annähernd gesättigte  $\text{NO}_3\text{Hg}$ -Lösung. Wie die chemische Analyse ergab, waren in 1000 ccm Wasser 137,300 g Salz gelöst. Diese Lösung wird für die Folge mit  $c = 1$  bezeichnet. Unter Lösungen von der Concentration  $c = \frac{1}{2}$  bez.  $\frac{1}{3}$  verstehe ich Lösungen, deren Concentration  $\frac{1}{2}$  bez.  $\frac{1}{3}$  mal so gross ist wie die der Lösung  $c = 1$ . Das Vorhandensein freier  $\text{NO}_3\text{H}$  war ausgeschlossen, weil sich in sämtlichen Lösungen Hg befand und die Lösungen öfters geschüttelt worden waren. Es wurde nur Hg purissimum per Elektrolyse gebraucht. Amalgame mit einer entsprechenden Salzlösung konnten nicht gebraucht werden, weil neben der Verdünnung der Lösung auch eine solche des Amalgams in der Capillare auftreten würde.



Fig. 2.

Gleich bei den Vorversuchen machte ich die Erfahrung, dass die Capillare in der  $\text{NO}_3\text{Hg}$ -Lösung nach einiger Zeit nicht mehr so empfindlich war wie anfangs. Dasselbe hatte Ostwald auch schon beobachtet. Wenn der Meniscus einen Tag an einem bestimmten Punkte gestanden hatte, so musste, um seine Stellung zu verändern, ein grösserer Druck angewendet werden als tags zuvor. Es schien, als ob der Meniscus an der betreffenden Stelle festgehalten würde. Diese Erscheinung hat ihren Grund jedenfalls darin, dass die Lösung in dem capillaren Raume zwischen Glaswand und Hg in die Höhe steigt. Wie sehr dies geschieht, zeigt folgende Beobachtung. Ich hatte einmal das Hg tropfen lassen, bis schliesslich nur noch ein Druck von ca. 5 cm Hg auf der Capillare stand. Nach einigen Tagen bemerkte ich, dass Lösung emporgestiegen war und in einer Höhe von ca. 4 cm über dem Hg stand. Nachträglich fand ich, dass diese Erscheinung schon lange durch Jerichau<sup>1)</sup> und Liebig<sup>2)</sup> beobachtet worden war.

1) E. B. Jerichau, Pogg. Ann. 34. p. 613 ff. 1835.

2) J. Liebig, Untersuchungen über einige Ursachen der Säftebewegung im tierischen Organismus. p. 44. Anmerk. Braunschweig 1844.

Das Steigen der Lösung habe ich schon mit dem Mikroskop beobachten können. Der Hg-Faden in der Capillare zeigte nämlich einen eigentümlichen Glanz, der von der Feuchtigkeit herrührte und den ich gleich bei Beginn des Versuches nicht wahrnahm. Eine Capillare, die auf diese Weise weniger empfindlich geworden war, konnte auch nicht durch noch so langes Tropfenlassen des Hg auf ihren früheren empfindlichen Zustand zurückgebracht werden.

Die Bestimmung des Radius durch das Gewicht eines Hg-Fadens war hier ausgeschlossen. Zur Messung benutzte ich ein Mikroskop und den Widerstand eines Hg-Fadens in der Capillare.

1. *Mikroskop.* Es stand mir ein ausgezeichnetes Instrument zur Verfügung. Ich konnte bis auf eine 850fache Vergrößerung gehen. Eine geeichte Scala gestattete, sofort die Grösse der zu messenden Länge abzulesen.

2. *Widerstand.* Die Bestimmung des Widerstandes ergab den Durchschnittsradius. Benutzt wurde die Wheatstone'sche Brückenmethode, Inductorium und Telephon.

#### a) Capillarelektrometer.

Die Messungen wurden in der Weise vorgenommen, dass zunächst etwas Hg aus der Capillare herausgepresst, dann der Meniscus so weit zurückgezogen wurde, dass er 1 mm vom Ende der Capillare abstand. Im Vergleich zu den relativ grossen Werten, die ich erhielt, konnte die Des Coudres'sche Kraft vollkommen vernachlässigt werden. Als Elektrolyt diente die oben definirte  $\text{NO}_3\text{Hg}$ -Lösung  $c = 1$ . Lösungen von geringerer Concentration konnten bei diesen Versuchen nicht gebraucht werden, weil der Widerstand zu gross war.

Nach jedem Tropfenlassen war das Hg in der Capillare + Pol. Bei jeder Capillare wurde etwas Hg durchgepresst, die Kraft gemessen und dies mehrmals wiederholt. In Tabelle I sind bei den einzelnen Capillaren die Werte angegeben und zwar stehen in der ersten Columnne die Werte sofort nach dem Tropfenlassen, in der zweiten die Werte einige Minuten danach gemessen. Darauf blieb die Capillare ruhig stehen, und ab und zu wurde die Kraft gemessen. Die dann erhaltenen Werte stehen bei den einzelnen Capillaren in der Tab. II und zwar in

der ersten Columnne die Tage, in der zweiten die grösste und in der dritten die kleinste Kraft an dem betreffenden Tage. Ein + vor den Werten bedeutet, dass die Capillarelektrode + Pol, ein -, dass sie - Pol war.

Erste Capillare.

Der Druck betrug 38 cm Hg. Das abgeschnittene Stückchen hatte einen Radius

$$r = \left\{ \begin{array}{l} 0,012\ 27\ \text{mm durch Widerstand} \\ 0,012\ 40\ \text{mm durch Mikroskop} \end{array} \right\} \text{ gemessen.}$$

Tabelle I.

1.	E.M.K.	2.
0,002 50		0,002 69
0,002 48		0,002 72
0,002 52		0,002 73
0,002 50		0,002 71
0,002 51		0,002 69
0,002 51		0,002 70

Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,39.

Tabelle II.

Capillare 1.

Tag	E.M.K.	
1.	+0,002 51	+0,002 40
2.	+0,001 35	+0,000 44
3.	-0,000 82	-0,000 40
4.	-0,000 32	-0,000 24
5.	-0,000 20	-0,000 15
6.	Null	—
7.	Null	—

Zweite Capillare.

Der Druck betrug 43 cm Hg. Diese Capillare war stark conisch. Die Oeffnung des abgeschnittenen Stückchens hatte unten einen Radius von  $r = 0,0069$  mm und oben  $r = 0,0084$  mm, im Durchschnitt also 0,00765 mm

$$r = \left\{ \begin{array}{l} 0,007\ 62\ \text{mm durch Widerstand} \\ 0,007\ 65\ \text{mm durch Mikroskop} \end{array} \right\} \text{ gemessen.}$$

Sofort nach dem Tropfenlassen wurde eine Kraft beobachtet von 0,00830 Volt und einige Minuten später 0,00843 Volt. Verhältnis der Concentrationen 1:0,30.<sup>1)</sup>

Tabelle II.

Capillare 2.

Tag	E.M.K.	
1.	+0,008 31	+0,002 25
2.	+0,001 32	+0,000 82
3.	+0,000 30	-0,000 06
4.	-0,000 29	-0,000 22
5.	Null	—

Dritte Capillare.

Der Druck betrug 44 cm Hg. Der Radius war

$$r = \left\{ \begin{array}{l} 0,009 79 \text{ mm durch Widerstand} \\ 0,009 66 \text{ mm durch Mikroskop} \end{array} \right\} \text{ gemessen.}$$

Sofort nach dem Tropfenlassen ergab sich eine Kraft von 0,00418 Volt und einige Minuten später 0,004 29 Volt. Verhältnis der Concentrationen 1:0,23.

Tabelle II.

Capillare 3.

Tag	E.M.K.	
1.	+0,004 20	+0,003 46
2.	-0,001 29	-0,000 37
3.	-0,000 36	-0,000 23
4.	-0,000 20	-0,000 05
5.	Null	—
6.	Null	—

Vierte Capillare.

Der Druck betrug 44 cm Hg. Der Radius war

$$r = \left\{ \begin{array}{l} 0,009 25 \text{ mm durch Widerstand} \\ 0,009 20 \text{ mm durch Mikroskop} \end{array} \right\} \text{ gemessen.}$$

Sofort nach dem Tropfenlassen wurde eine Kraft beobachtet von 0,0005 30 Volt und einige Minuten später von 0,005 48 Volt. Verhältnis der Concentrationen 1:0,15.

1) Der Kürze wegen ist bei dieser Capillare sowie bei den folgenden die Tab. I fortgelassen und nur der Durchschnittswert angegeben.

Tabelle II.

Capillare 4.

Tag	E.M.K.	
1.	+0,005 30	—
2.	+0,002 65	+0,001 05
3.	+0,000 89	+0,000 86
4.	+0,000 84	+0,000 64
5.	+0,000 51	+0,000 30
6.	+0,000 25	—

Durch einen Stoss am Experimentirtisch tropfte die Capillare, weshalb der Versuch abgebrochen wurde.

Wie man sieht, nimmt die Verdünnung in der Capillare mit abnehmendem Radius zu, mit Ausnahme bei der zweiten Capillare. Diese steht, was Feinheit der Oeffnung anbetrifft, an erster Stelle, in Bezug auf die Verdünnung erst an dritter Stelle. Ob der Grund hierfür in dem Umstande zu suchen ist, dass die Capillare stark conisch war, oder darin, dass die Glassorte eine andere war, weiss ich nicht. Jedenfalls zeigt dieses Verhalten, dass der Beweis dafür, dass die Verdünnung dem Radius der Capillare umgekehrt proportional ist, noch nicht erbracht ist. Es müsste dies erst eine weitere Reihe von Versuchen darthun.

Betrachtet man die auftretende elektrometrische Kraft, so lässt sich von vornherein nicht absehen, ob dieselbe ausschliesslich vom Konzentrationsunterschiede herrührt. Ich habe alle möglichen Ursachen der beobachteten Kräfte in Erwägung gezogen und bin schliesslich zur Ansicht gelangt, dass die auftretenden Ströme jedenfalls Konzentrationsströme sind. Wenn man die schönen Untersuchungen über Strömungsströme, wie sie von Quincke<sup>1)</sup>, Haga<sup>2)</sup>, Clark<sup>3)</sup> u. a. untersucht worden sind, kennt, so wird die Vermutung nahegelegt, dass diese Ströme auch hier eine Rolle spielen könnten, indem ja, wie auch beobachtet, Flüssigkeit zwischen Hg und Glaswand strömt. Eine

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 107. p. 1 ff. 1859; 110. p. 38. 1860.

2) H. Haga, Wied. Ann. 2. p. 326 ff. 1877.

3) J. W. Clark, Wied. Ann. 2. p. 335 ff. 1877.

weitere Ueberlegung zeigt hingegen, dass die dadurch verursachten Kräfte ihren Ausgleich durch Localströme finden.

Bei der Berechnung der Concentrationsunterschiede bin ich demgemäss von der Annahme ausgegangen, dass ich es nur mit Concentrationsströmen zu thun habe, will aber doch bemerken, dass andere mir bisher noch unbekannte Kräfte nebenher auftreten können, wenn auch nur in geringem Maasse.

b)

Teils um die Des Coudres'schen Effecte auszuschliessen, teils um die verschiedenen gekrümmten Hg-Oberflächen zu beseitigen, construirte ich mir folgendes Elementchen, bei welchem die beiden Hg-Elektroden die gleiche Krümmung hatten.

An ein Glasgefäss von 2 cm innerer Weite, in welches unten ein Platindraht eingeschmolzen war, wurde 3 cm vom Boden ein 2,5 cm langes Seitenrohr angesetzt. Dieses war am freien Ende zugeschmolzen, besass aber eine Oeffnung, die nach unten gerichtet war. In diese wurde eine kleine Capillare eingekittet. Der Boden des Gefässes wurde mit Hg bedeckt und darüber  $\text{NO}_3\text{Hg}$ -Lösung gefüllt, bis diese mit dem Seitenrohr in gleicher Höhe stand. Ein kleines Glasnöpfchen, in welches unten auch ein Platindraht eingeschmolzen war, wurde mit Hg gefüllt und so gestellt, dass die Spitze der Capillare ein wenig in das Hg eintauchte (Fig. 3). Es wurde alles so regulirt, dass von keiner Seite ein Ueberdruck vorhanden war. Um die Verdunstung zu verhindern, wurde das Gefäss mit einem Gummistopfen verschlossen.

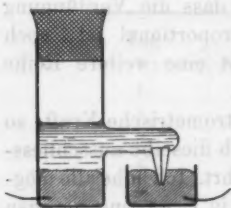


Fig. 3.

Auch nach Wochen wurde nicht die geringste Verdunstung beobachtet. Die Capillaren wurden aus Thermometerrohr gezogen. Der Versuch wurde so angestellt, dass etwas Lösung aus der Capillare herausgetrieben, mit Filtrirpapier aufgetrocknet und dann die Kraft gemessen wurde. Dies wurde ein paarmal wiederholt. Dieselbe Capillare wurde der Reihe nach in Lösungen von der Concentration  $c = \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 1$  untersucht. Die Anordnung der Tabellen ist dieselbe wie früher, sodass sie ohne weiteres verständlich sind.

## Erste Capillare.

$$c = \frac{1}{8}.$$

Tag	E.M.K.	
1.	+ 0,000 29	- 0,000 09
2.	Null	—

Verhältnis der Concentrationen 1:0,90.

Es wurde die Lösung der Capillare erneuert.

Tag	E.M.K.	
1.	+ 0,000 80	- 0,000 06
2.	Null	—

Verhältnis der Concentrationen 1:0,90.

Es wurde die Lösung der Capillare erneuert.

Tag	E.M.K.	
1.	+ 0,000 29	- 0,000 60
2.	Null	—

Verhältnis der Concentrationen 1:0,90.

$$c = \frac{1}{2}.$$

Tag	E.M.K.	
1.	+ 0,000 57	- 0,002 77
2.	- 0,000 26	—
3.	Null	—
4.	Null	—

Verhältnis der Concentrationen 1:0,82.

Es wurde die Lösung der Capillare erneuert.

Tag	E.M.K.	
1.	+ 0,000 59	- 0,003 01
2.	- 0,002 77	- 0,002 00
3.	- 0,000 90	—
4.	- 0,000 65	—
5.	- 0,000 20	—
6.	- 0,000 06	—
7.	Null	—

Verhältnis der Concentrationen 1:0,82.

$$c = 1.$$

Tag	E.M.K.	
1.	+ 0,001 00	Null
2.	— 0,000 03	—
3.	— 0,000 50	—
4.	— 0,000 12	Null

Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,71.

Zwei andere Capillaren ergaben ähnliche Werte.

Zu diesen Versuchen will ich ausdrücklich bemerken, dass die Kräfte nicht von der augenblicklichen Beschaffenheit der Hg-Oberfläche an der Capillare herrührten. Eine Verschiebung des kleinen Glasnöpfchens, wodurch eine neue Hg-Oberfläche die Lösung in der Capillare berührte, bewirkte keine Aenderung.

Im allgemeinen stimmen die Werte nach jedem Hindurchtreiben von Lösung gut überein. Genau übereinstimmende Werte zu erhalten, wird sehr schwer sein, weil man nie gleiche Versuchsbedingungen schaffen kann, wie dies bei den Versuchen mit dem Capillarelektrometer der Fall war. Wie die Tabellen ergeben, nimmt bei derselben Capillare mit zunehmender Concentration auch die Verdünnung in der Capillare zu.

Die zeitliche Aenderung der elektromotorischen Kraft sowohl bei den zuletzt angestellten Versuchen als auch beim Capillarelektrometer war dieselbe. Es genügt daher, den Verlauf der Kraft bei einer Art von Versuchen zu erklären; ich nehme das Capillarelektrometer. Sofort nach dem Tropfenlassen war das Hg in der Capillare + Pol. Während der nächsten ca. 3 Minuten nahm die Kraft beim Capillarelektrometer stets, bei den kleinen Elementchen in vielen Fällen noch zu. Dann nahm die Kraft ab, die Pole wechselten, sodass das Hg in der Capillare jetzt — Pol war. Die Kraft strebte darauf einem negativen Maximum zu und kehrte dann zu Null zurück.

Die Zeichnung (Fig. 4) möge den Verlauf der Kraft veranschaulichen.

Man hätte etwas ganz anderes erwarten sollen, dass nämlich eine Kraft aufträte, die dann auf Null sinken würde. Statt dessen erhält man beim Verfolgen der elektromotorischen

Kraft eine Curve, die zeigt, dass hier ganz complicirte Vorgänge stattfinden. Mache ich die erwähnte Annahme, dass die elektromotorische Kraft lediglich von einem Concentrationsstrome herrührt, so wäre vielleicht folgende Darlegung geeignet, die Curve zu erklären. Wenn ich nun hier versuche, eine Deutung zu bringen, so will ich dabei ausdrücklich auf den hypothetischen Charakter der Erklärungsweise aufmerksam machen.

Zunächst macht der ganze Verlauf der Kraft bis zur Erreichung des endgültigen Nullpunktes den Eindruck, als ob die Kraft um einen Gleichgewichtspunkt oscillire. Eine nähere Untersuchung macht die Annahme der Existenz einer solchen

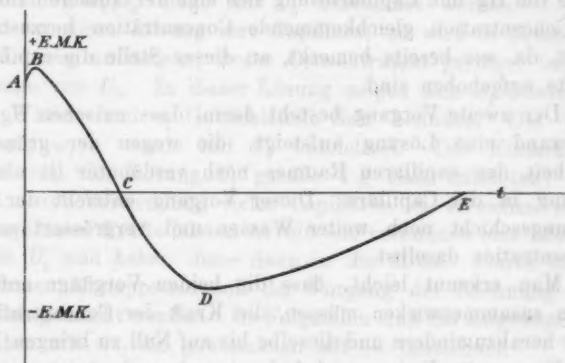


Fig. 4.

oscillirenden Einzelkraft unmöglich, und es bleibt nur der Ausweg anzunehmen, dass hier wenigstens zwei verschiedene Vorgänge in Betracht zu ziehen sind, welche sich mit verschiedener Geschwindigkeit nebeneinander abspielen.

Nach dem Tropfenlassen ist in der Capillare eine verdünnte Lösung, die aber sofort noch nicht den Grad der Verdünnung erreicht hat, mit welchem sie mit der äusseren Lösung im Gleichgewicht sein würde. An der Berührungsstelle dieser Lösung mit dem Hg sind die capillaren Wirkungen so gut wie aufgehoben. Die Flüssigkeitsschicht an dieser Stelle ist die wirksame; sie bringt einen Concentrationsstrom hervor. Das Zurückziehen des Meniscus und damit das Hineinziehen der Lösung in die Capillare findet so schnell statt, dass die

capillaren Kräfte nicht Zeit genug haben, eine so verdünnte Lösung herzustellen, wie sie sich von selbst bei genügender Zeit bilden würde. Daher verdünnen nach dem Hineinziehen die capillaren Kräfte die Lösung noch weiter, was nur kurze Zeit in Anspruch nimmt. Durch irgend welche Bewegung, vielleicht durch das Aufsteigen der Lösung, gelangt die verdünntere Lösung auch an den Hg-Meniscus. Dadurch wächst die Kraft nach dem Tropfenlassen noch einige Minuten (*AB*).

Um den weiteren Verlauf der Kraft zu erklären, wollen wir die Vorgänge getrennt betrachten.

Der erste Vorgang besteht darin, dass an der Berührungsstelle von Hg und Capillarlösung sich eine der äusseren Lösung an Concentration gleichkommende Concentration herzustellen sucht, da, wie bereits bemerkt, an dieser Stelle die capillaren Kräfte aufgehoben sind.

Der zweite Vorgang besteht darin, dass zwischen Hg und Glaswand eine Lösung aufsteigt, die wegen der grösseren Feinheit des capillaren Raumes noch verdünnter ist als die Lösung in der Capillare. Dieser Vorgang entzieht der Berührungsschicht noch weiter Wasser und vergrössert so die Concentration daselbst.

Man erkennt leicht, dass die beiden Vorgänge anfangs dahin zusammenwirken müssen, die Kraft der Concentrationskette herabzumindern und dieselbe bis auf Null zu bringen (*BC*).

Der zweite Vorgang wird der vorwiegende sein: er wird an der Berührungsfläche eine Concentration herstellen, welche noch grösser ist als die der äusseren Lösung. Die Stromrichtung wird sich also umkehren. Aber der Process der Wasserentziehung durch das Aufsteigen einer sehr verdünnten Lösung wird auch zu Ende kommen, dann nämlich, wenn die aufsteigende Flüssigkeit die Höhe erreicht hat, die der Feinheit des capillaren Raumes entspricht, oder dann, wenn bei niedrigerem Quecksilberstand die an die Luft tretende Lösung durch Verdunsten so concentrirt geworden ist, dass schliesslich durch Krystallisation gewissermaassen eine Absperrung hervorgebracht wird (*CD*). Ist dieser Punkt erreicht, so wird der erste Vorgang in den Vordergrund treten, nämlich die Tendenz, die Concentration an der Berührungsstelle derjenigen der äusseren Lösung gleichzumachen. Die Bethätigung der

hier in Frage kommenden Kraft wird schliesslich die elektromotorische Kraft auf Null bringen ( $DE$ ).

Bei den kleinen Elementchen ist die Erklärung dieselbe. Hier liegt der feinere capillare Raum ausserhalb der Capillare zwischen Capillare und Hg des Nöpfchens.

Nach A. H. Bucherer lassen sich an diese Versuche folgende theoretischen Betrachtungen knüpfen.

Nimmt man eine gesättigte Salzlösung, in der  $w_0$  Gewichtsteile Wasser und  $s_0$  Gewichtsteile Salz enthalten sind — die Verdünnung  $w_0/s_0$  möge mit  $U_0$  bezeichnet werden — und taucht in diese Lösung eine Capillare, so wird in derselben eine Lösung aufsteigen, deren Concentration geringer ist als diejenige von  $U_0$ . In dieser Lösung mögen sich  $w_1$  Gewichtsteile Wasser und  $s_1$  Gewichtsteile Salz befinden. Die Verdünnung  $w_1/s_1$  werde mit  $U_1$  bezeichnet. Der Einfachheit halber soll die Lösung  $U_1$  gerade 1 g Salz enthalten, was leicht durch Verwendung vieler Capillaren zu erreichen wäre. Die capillaren Kräfte leisten Arbeit: sie verdünnen eine Lösung  $U_0$  bis  $U_1$  und heben diese dann in die Höhe. Durch einen isothermen Kreisprocess soll der Vorgang der Rechnung zugänglich gemacht werden. Im Folgenden sind die aufgewandten Arbeiten mit +, die gewonnenen mit — bezeichnet.

Aus der Lösung  $U_0$  nehme ich so viel Lösung heraus, dass sich in derselben gerade 1 g Salz befindet. Um diese auf die Verdünnung  $U_1$  zu bringen, muss ich noch  $U_1 - U_0$  Wasser hinzufügen, welches ich durch Verdampfen aus  $U_0$  erhalte, wobei vorausgesetzt sein soll, dass die Quantität der Lösung  $U_0$  so gross sei, dass deren Concentration nicht merklich geändert werde. Bezeichnet  $p_0$  den Dampfdruck der Lösung  $U_0$ , und nehmen wir an, dass der Dampf des Lösungsmittels den Gasgesetzen folgt, so ist, um 1 g-Mol. Dampf von  $p_0$  auf  $p$  zu bringen, die Arbeit aufzuwenden

$$RT \ln \frac{p}{p_0},$$

für 1 g Wasser die Arbeit

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{p}{p_0},$$

wo  $M$  das Moleculargewicht des Wassers bedeutet, für die kleine Menge  $dU$  ist die Arbeit

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{p}{p_0} dU$$

und für die Menge  $U_1 - U_0$  ist die Arbeit

$$+ \int_{U_0}^{U_1} \frac{RT}{M} \ln \frac{p}{p_0} dU.$$

Zur Berechnung dieses Integrals muss  $p$  als Function von  $U$  bekannt sein.

Zu dieser Verdünnungsarbeit kommt die beim reversibelen Steigen der Flüssigkeit geleistete Arbeit hinzu. Es werden  $U_1$  g Wasser und 1 g Salz gehoben, wobei ich die Arbeit gewinne:

$$- (U_1 + 1) g h,$$

wo  $h$  die Höhe bedeutet. Dieser letztere umkehrbare Vorgang liefert offenbar einen doppelt so grossen Arbeitswert als dies bei einfachem Eintauchen der Fall ist.

Um den Vorgang rückgängig zu machen, lasse ich die Lösung in der Capillare, deren Dampfdruck mit  $p_c$  bezeichnet werde, verdampfen, condensire den Dampf und bringe das Wasser vom Dampfdruck  $p_c$  durch Arbeitsleistung auf umkehrbarem Wege in die Lösung  $U_0$  zurück. Die Arbeiten des Verdampfens und Condensirens heben sich auf. Es bleibt nur die Arbeit übrig:

$$+ U_1 \frac{RT}{M} \ln \frac{p_0}{p_c}.$$

Da die Summe aller Arbeiten gleich Null ist, so erhalte ich:

$$(1) \quad \int_{U_0}^{U_1} \frac{RT}{M} \ln \frac{p}{p_0} dU - (U_1 + 1) g h + U_1 \cdot \frac{RT}{M} \ln \frac{p_0}{p_c} = 0.$$

Die barometrische Höhenformel ergibt nun:

$$RT \ln \frac{p_0}{p_c} = M g h.$$

Benutze ich dies, so geht Gleichung (1) über in:

$$\int_{U_0}^{U_1} \frac{RT}{M} \ln \frac{p}{p_0} dU - (U_1 + 1)gh + U_1gh = 0$$

oder

$$Mgh = \int_{U_0}^{U_1} RT \ln \frac{p}{p_0} dU.$$

Durch Differentiation auf beiden Seiten erhält man:

$$\frac{dh}{dU} = \frac{RT}{Mg} \ln \frac{p}{p_0}.$$

Eine experimentell prüfbare Beziehung der Höhenänderung  $dh$  mit der Verdünnungsänderung  $dU$  ergibt sich hieraus leider nicht.

#### Concentrationsketten.

Um aus den erhaltenen Kräften die Verdünnung in den Membranen bez. Capillaren zu berechnen, bestimmte ich die elektromotorische Kraft von Concentrationsketten. Die benutzten Gefässe hatten die bekannte H-Form. Die unteren Teile der Verticalrohre waren kugelförmig erweitert, um den Elektroden eine möglichst grosse Oberfläche zu bieten.

##### a) Cadmiumsulfatketten.

Gebraucht wurde 3 proc. Cd-Am. Der eine Schenkel wurde mit Normal  $\text{SO}_4\text{Cd}$ -Lösung gefüllt, der andere mit verdünnten Lösungen, die aus der zuerst hergestellten Normal-lösung erhalten wurden. Die Elektrode an der verdünnten Lösung war -Pol. Die folgenden Angaben sind ohne weiteres verständlich.

- |                             |  |  |       |
|-----------------------------|--|--|-------|
| 1. Kette: Cd-Am             | $\text{SO}_4\text{Cd-Lösung}$<br>$c = 1$ | $\text{SO}_4\text{Cd-Lösung}$<br>$c = 1/2$ | Cd-Am |
| $E = 0,0063 \text{ Volt.}$  |  |  |       |
| 2. Kette: Cd-Am             | $\text{SO}_4\text{Cd-Lösung}$<br>$c = 1$ | $\text{SO}_4\text{Cd-Lösung}$<br>$c = 1/4$ | Cd-Am |
| $E = 0,01242 \text{ Volt.}$ |  |  |       |
| 3. Kette: Cd-Am             | $\text{SO}_4\text{Cd-Lösung}$<br>$c = 1$ | $\text{SO}_4\text{Cd-Lösung}$<br>$c = 1/8$ | Cd-Am |
| $E = 0,01860 \text{ Volt.}$ |  |  |       |

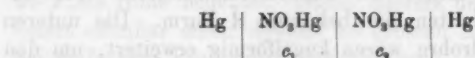
Aus den angeführten Werten ergibt sich, dass die Kräfte sich verhalten wie die Logarithmen aus den Concentrationen. Es ist also die Kraft

$$E = k \cdot \ln \frac{c_1}{c_2},$$

wo der Factor  $k$  sich aus einer Messung bestimmt.

#### b) Mercuronitratketten.

Das Hg, das verwendet wurde, war Hg purissimum per Elektrolyse. Als Lösung von der Concentration  $c = 1$  wurde die früher definierte  $\text{NO}_3\text{Hg}$ -Lösung genommen. Aus dieser wurden dann Lösungen von der Concentration  $c = \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{6}$  hergestellt. Die Elektrode an der verdünnten Lösung war im Gegensatz zu den  $\text{SO}_4\text{Cd}$ -Ketten + Pol. Diese Stromrichtung ist sehr auffallend und lässt sich nach den bestehenden Theorien der Concentrationsketten schwer erklären. Denn bekanntlich liefert eine Kette von der Anordnung:



im allgemeinen eine Kraft, welche innerhalb der Lösung von der verdünnten zur concentrirten gerichtet ist, d. h. die Elektrode, welche mit der verdünnten Lösung in Berührung steht, ist - Pol. Die Gleichung dieser Kraft ist nach Nernst:

$$\frac{2v}{u+v} RT \ln \frac{c_2}{c_1}.$$

Da ich in der Literatur keine Notizen über dieses merkwürdige Verhalten der  $\text{NO}_3\text{Hg}$ -Ketten gefunden habe, so möchte ich hiermit die Aufmerksamkeit darauf richten.

1. Kette: Hg	$\text{NO}_3\text{Hg}$ -Lösung $c = 1$	$\text{NO}_3\text{Hg}$ -Lösung $c = \frac{1}{2}$	Hg
$E = 0,002\ 00\ \text{Volt.}$			

2. Kette: Hg	$\text{NO}_3\text{Hg}$ -Lösung $c = 1$	$\text{NO}_3\text{Hg}$ -Lösung $c = \frac{1}{4}$	Hg
$E = 0,004\ 00\ \text{Volt.}$			

3. Kette: Hg	$\text{NO}_3\text{Hg}$ -Lösung $c = 1$	$\text{NO}_3\text{Hg}$ -Lösung $c = \frac{1}{6}$	Hg
$E = 0,004\ 65\ \text{Volt.}$			

Auch hier verhalten sich die Kräfte wie die Logarithmen aus den Concentrationen. Es ist die elektromotorische Kraft

$$E = k \cdot \ln \frac{c_1}{c_x},$$

wo der Factor  $k$  sich aus einer Messung ergibt.

Ich bin nunmehr im stande, sowohl für die Membranen wie für die Capillaren den Grad der Verdünnung zu berechnen.  $E$  habe ich gemessen,  $k$  habe ich eben bestimmt,  $c_1$  ist gegeben, ich finde also die zu suchende Concentration  $c_x$ .

Auf diese Weise sind die bei den einzelnen Versuchen zum besseren Verständnis schon angegebenen Verdünnungen bestimmt worden.

Wenn sich in capillaren Räumen, die sich in einer Salzlösung befinden, eine verdünntere Lösung als die äussere herstellt, so ist es klar, dass die Bestimmung der Capillarconstante aus Steighöhen für Lösungen nicht zulässig ist, mit anderen Worten, die Gleichung

$$\alpha = \frac{1}{2} r h s \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$$

ist nur für reine Flüssigkeiten, aber nicht für Lösungen gültig.  $\alpha$  ist nur unter der Voraussetzung eine Constante, dass sich in der Capillare dieselbe Flüssigkeit befindet wie ausserhalb. Bei Capillaren trifft dies für Lösungen nicht zu. Die bisherigen Bestimmungen der Capillarconstanten mittels Steighöhen bedürfen demnach einer Correction. Weiterhin ergibt sich, dass man bei der Bestimmung der Capillarconstanten mittels Steighöhen im allgemeinen andere Werte erhalten wird als bei der mittels Luftblasen. So waren bei Quincke<sup>1)</sup> die mit der Methode der Steighöhen gefundenen Werte etwa 0,9 der mit flachen Luftblasen gefundenen. Diese Abweichungen sind im Vergleich zu den von den verschiedensten früheren Beobachtern angestellten Messungen klein, die oft Abweichungen von 20—50 Proc. des wirklichen Wertes zeigten. Quincke führt das Nichtübereinstimmen der mit beiden Methoden erhaltenen Werte darauf zurück, dass entgegengesetzt der gewöhnlichen Annahme Glas von wässerigen Salzlösungen nicht benetzt werde, sondern ein Randwinkel von etwa 25° statt 0°

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 160. p. 369. 1877.

vorhanden wäre. Nach meiner Ansicht ist ein Teil der Abweichung auf die Verdünnung in der Capillare zurückzuführen.

Dieser Umstand schien mir von genügender Bedeutung zu sein, um an einer Lösung experimentell nachzuweisen, dass die für reine Flüssigkeiten geltende Beziehung  $\alpha = k \cdot r \cdot h$ , wo  $k$  eine Constante bedeutet, für Lösungen keine Anwendung findet.

Zu diesem Zwecke bestimmte ich die Steighöhen für Capillaren von verschiedenem Durchmesser in  $\text{SO}_4\text{Cd}$ -Lösung. Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt. Mittels eines Schlauches trieb ich die Lösung einige Male durch die Capillare, bis ich annehmen konnte, dass ihre Wandungen vollkommen benetzt waren. Darauf sog ich, bis die Lösung oben in der Capillare stand, und liess sie dann heruntersinken. Der Versuch wurde bei jeder Capillare mehrere Male angestellt, wobei sich der Meniscus stets an derselben Stelle einstellte. Die Steighöhen wurden mit einem Kathetometer gemessen, das noch 0,02 mm abzulesen gestattete. In den folgenden Tabellen steht in der ersten Columne das spezifische Gewicht  $s$  der  $\text{SO}_4\text{Cd}$ -Lösung bei  $18^\circ \text{C}$ . bezogen auf Wasser von  $4^\circ \text{C}$ ., in der zweiten Columne der Radius  $r$  der betreffenden Capillare, in der dritten die Steighöhe  $h$  und in der vierten die aus der Gleichung  $\alpha = \frac{1}{2} r h s$  berechnete Capillarconstante, wenn man entgegen der Thatsache annimmt, dass in der Capillare keine Verdünnung eintritt. Die Temperatur beim Versuche betrug  $18^\circ \text{C}$ .

Tabelle I.

Nr.	$s$	$r$	$h$	$\alpha$
		mm	mm	mg
1	1,366	0,481	23,00	7,559
2		0,246	46,10	7,731
3		0,070	178,70	8,548

Dass die Capillaren sich durch den Versuch nicht geändert hatten, ergab eine Nachprüfung. Bei 1 wurde z. B. am folgenden Tage eine Steighöhe von 23,00 mm, bei 2 eine solche von 46,20 mm gemessen.

Tabelle II.

Nr.	s	r	h	$\alpha$
		mm	mm	mg
1	1,458	0,4810	21,70	7,609
2		0,2460	43,30	7,765
3		0,0495	240,30	8,671

Eine Nachprüfung ergab bei 3 am folgenden Tage eine Steighöhe von 240,10 mm, also einen Unterschied von ungefähr 0,08 Proc.

Bei beiden Versuchen zeigt sich deutlich, dass  $\alpha$  bei Lösungen keine Constante ist. In Tabelle I weichen 1 und 3 um mehr als 11 Proc., in Tabelle II um mehr als 12 Proc. voneinander ab.

#### Schlussbemerkungen.

Das Ergebnis der Untersuchung, dass sich nicht nur in Häuten, sondern allgemein in capillaren Räumen eine verdünnte wässrige Lösung herstellt, wenn sie in Salzlösungen eintauchen, führt uns zu Betrachtungen über die Eigenschaften semipermeabler Membranen. Denkt man sich nämlich die capillaren Canäle einer halbdurchlässigen Wand von solcher Feinheit, dass in denselben nur eine äusserst verdünnte Lösung existiren kann, so hat man eine Erklärung dafür, dass diese Wände in extremen Fällen nur für das Lösungsmittel durchlässig sind. Bei weiterer Verfolgung dieser Betrachtungen lassen sich vielleicht Gesichtspunkte gewinnen, durch die man überhaupt dem Mechanismus der Osmose, welcher bisher noch ein sehr dunkler Vorgang ist, näher kommen kann. Hierzu wäre zunächst nötig, das Verhalten von solchen Flüssigkeitsgemischen zu untersuchen, deren Componenten eine starke gegenseitige Löslichkeit besitzen. Nehmen wir z. B. den Fall einer Mischung von Alkohol und Wasser. Offenbar können wir eine solche Mischung mit demselben Recht als eine wässrige Lösung des Alkohols sowie als eine alkoholische Lösung des Wassers ansprechen. Es entsteht die interessante Frage, ob bei solchen Mischungen die eine Componente oder die andere vorwiegen wird. So drängen sich eine ganze Anzahl von Fragen auf,

die das Interesse eines jeden Physikers beanspruchen dürfen. Eine Antwort auf dieselben wird sich wohl erst dann geben lassen, wenn bei Ansammlung eines grossen experimentellen Materials es gelungen sein wird, den Verdünnungsprocess als Function der Eigenschaften der in Frage kommenden Substanzen auszudrücken. Es lässt sich jetzt schon absehen, dass unter diesen Eigenschaften diejenigen die Hauptrolle spielen werden, welche van der Waals in seiner Theorie über die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes verwandt hat. Bei einem so ausgedehnten Gebiet und bei der speciell gewählten Untersuchungsmethode musste ich mich auf die Versuche mit elektrolytischen Lösungen beschränken.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Bonn angefertigt. Für das Wohlwollen, das der Director desselben, Hr. Professor Dr. Kayser mir stets gezeigt hat, möchte ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen. In ganz besonderer Weise fühle ich mich dem Hrn. Privatdocenten Dr. A. H. Bucherer gegenüber verpflichtet, der mir das Thema der Arbeit gegeben hat und mir jederzeit in der liebenswürdigsten Weise bei Ausführung der Versuche mit Rat und That zur Seite stand.

Bonn, im April 1902.

(Eingegangen 2. Juli 1902.)

**5. Beiträge zur Aufklärung  
der Eigenschaften pleochroitischer Krystalle;  
von W. Voigt.**

(Mit einigen Zusätzen mitgeteilt aus den Nachr. v. d. Kgl. Ges. d. Wiss.  
in Göttingen, Heft 1, 1902.)

Für die merkwürdigen Erscheinungen, welche Platten aus pleochroitischen Krystallen, normal zu einer optischen Axe geschnitten, im convergenten Lichte zeigen, habe ich die Ableitung aus der allgemeinen Theorie bereits vor ziemlich langer Zeit gegeben, allerdings nicht sogleich in grösster Allgemeinheit, sondern zunächst nur für optisch einaxige und solche zweiaxige Krystalle, die rhombische Symmetrie besitzen.<sup>1)</sup> Die Verallgemeinerung der Betrachtung auf Krystalle von beliebiger Symmetrie habe ich dann einige Zeit später mitgeteilt.<sup>2)</sup> Aber auch jene allgemeineren Entwicklungen zeigen nach einer Richtung noch eine gewisse Lücke. Im Interesse der Vereinfachung der im allgemeinen sehr complicirten Formeln wurde, neben den Richtungen der sogenannten<sup>3)</sup> optischen Axen selbst, nur ein Bereich  $R$  in Betracht gezogen, welches diese nicht ganz unmittelbar umgab, sondern, ringförmig gestaltet, wie nach aussen, so auch nach innen abgegrenzt war. Diese Beschränkung erschien zunächst unbedenklich, weil die abgeleiteten Formeln den weitaus grössten Teil der beobachtbaren Erscheinungen darstellten und deren Fortsetzung in den Raum  $R'$ , der von dem Ringgebiet  $R$  umschlossen ist, nahezu selbstverständlich erschien. In der That verlaufen die Erscheinungen bei höher symmetrischen Krystallen so, dass über ihre Fortsetzung innerhalb  $R'$  kaum ein Zweifel bleiben kann. Aber bei den niedrig symmetrischen, insbesondere denen des

1) W. Voigt, Götting. Nachr. von 1884, p. 337; Wied. Ann. 23. p. 577. 1884.

2) W. Voigt, Compendium der theoretischen Physik 2. p. 719 u. f. 1896.

3) Es mag daran erinnert werden, dass das Verhalten absorbirender Krystalle längs dieser Axen von demjenigen durchsichtiger abweicht.

triklinen Systems, liegen die Verhältnisse so eigenartig, dass ihre nähere Untersuchung erwünscht scheint. Dieselbe ist im Nachstehenden in der Weise geliefert, dass Formeln entwickelt und discutirt werden, welche für Krystalle beliebiger Symmetrie die ganze Umgebung der optischen Axen gleichmässig umfassen. Dabei haben sich einerseits schöne Gesetzmässigkeiten herausgestellt, die bisher noch nicht bemerkt sein dürften<sup>1)</sup>, und es hat sich andererseits die Erklärung einiger bisher noch nicht gedeuteter Erscheinungen ergeben, wie insbesondere der idiophanen Ringsysteme, die man unter gewissen Umständen an Platten absorbirender Krystalle beobachtet.

1. *Die Grundgleichungen.* Die neuere Theorie der Absorption und Dispersion geht von den allgemeinen Maxwell-Hertz'schen Formeln aus, die in der gebräuchlichen Bezeichnung ( $XYZ$  für die Componenten der elektrischen,  $ABC$  für die Componenten der magnetischen Kraft) lauten

$$(1) \quad \frac{\partial A}{\partial t} = v \left( \frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial Z}{\partial y} \right), \quad \frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial t} = v \left( \frac{\partial C}{\partial y} - \frac{\partial B}{\partial x} \right),$$

und definirt die in ihnen auftretenden elektrischen Polarisationen  $\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z}$  durch gewisse Hülfsvectoren  $\mathfrak{x}_h, \mathfrak{y}_h, \mathfrak{z}_h$ , die sich durch die Hypothese der Elektronen veranschaulichen lassen, gemäss den Beziehungen

$$(2) \quad \mathfrak{X} = X + \sum \mathfrak{x}_h, \quad \mathfrak{Y} = Y + \sum \mathfrak{y}_h, \quad \mathfrak{Z} = Z + \sum \mathfrak{z}_h.$$

Die Hülfsvectoren werden gewissen Bedingungen unterworfen, welche ihnen gedämpfte Eigenschwingungen von bestimmter Periode gestatten. Für Krystalle schreiben wir dieselben, indem wir unter  $\alpha_{mn}^h, \beta_{mn}^h, \gamma_{mn}^h$  Parameter, unter dem Symbol  $h$  einen oberen Index, unter ' die Ableitung nach der Zeit verstehen:

$$(3) \quad \begin{cases} \alpha_{11}^h \mathfrak{x}_h + \beta_{11}^h \mathfrak{x}_h' + \gamma_{11}^h \mathfrak{x}_h'' + \alpha_{12}^h \mathfrak{y}_h + \beta_{12}^h \mathfrak{y}_h' + \gamma_{12}^h \mathfrak{y}_h'' \\ \quad + \alpha_{13}^h \mathfrak{z}_h + \beta_{13}^h \mathfrak{z}_h' + \gamma_{13}^h \mathfrak{z}_h'' = X, \\ \dots \dots \dots \end{cases}$$

1) Hierzu ist zu vergleichen P. Drude, Wied. Ann. 32. p. 585. 1888; 40. p. 665. 1890.

Dabei kann man durch energetische Betrachtungen die Beziehungen

$$(4) \quad \alpha_{mn}^h = \alpha_{nm}^h, \quad \beta_{mn}^h = \beta_{nm}^h, \quad \gamma_{mn}^h = \gamma_{nm}^h$$

plausibel machen, die wir annehmen wollen.

Bei Einführung periodischer complexer Lösungen giebt dies

$$(5) \quad \varepsilon_1 D_{11}^h + \eta_h D_{12}^h + \delta_h D_{13}^h = X,$$

wo die  $D_{hk}$  leicht angebbare Functionen der Periode  $\tau$  sind, welche die Beziehungen  $D_{hk} = D_{kh}$  erfüllen.

Löst man diese Gleichungen nach  $\varepsilon_h, \eta_h, \delta_h$  auf und schreibt das Resultat

$$(6) \quad \varepsilon_h = X A_{11}^h + Y A_{12}^h + Z A_{13}^h,$$

so ergibt sich für die elektrischen Polarisationen

$$(7) \quad \varepsilon = X + \Sigma \varepsilon_h = X(1 + \Sigma A_{11}^h) + Y \Sigma A_{12}^h + Z \Sigma A_{13}^h,$$

und endlich umgekehrt für die Kraftcomponenten

$$(8) \quad X = \varepsilon \Theta_{11} + \eta \Theta_{12} + \delta \Theta_{13},$$

wobei wiederum gilt  $\Theta_{hk} = \Theta_{kh}$ . Setzt man

$$(9) \quad v^2 \Theta_{hk} = a_{hk} + i b_{hk},$$

so sind die je sechs  $a_{hk}$  und  $b_{hk}$  Componenten je eines Tensor-tripels<sup>1)</sup>  $a_1, a_2, a_3$ , bez.  $b_1, b_2, b_3$ , welches den Krystall für die betreffende Farbe charakterisirt. Das erstere mag kurz als das *Polarisations-*, das letztere als das *Absorptionstripel* bezeichnet werden. Wir wollen festsetzen, dass gilt

$$(10) \quad a_1 > a_2 > a_3, \quad b_1 > b_2 > b_3.$$

Die Orientirungen der beiden Tripel im Krystall sind im allgemeinen verschieden; nur wenn der Krystall besondere Symmetrien besitzt, können sie ganz oder teilweise übereinstimmen.

1) W. Voigt, Gött. Nachr. v. 1900, p. 355; Ann. d. Phys. 5. p. 241. 1901.

Wir legen den drei, an sich zweiseitigen, gerichteten Grössen willkürlich einen Richtungssinn bei, sodass die positiven Richtungen von  $a_1, a_2, a_3$  und von  $b_1, b_2, b_3$  je ein directes Axenkreuz bilden, also je ein Coordinatensystem repräsentiren. Fig. 1 giebt hiervon eine Anschauung.

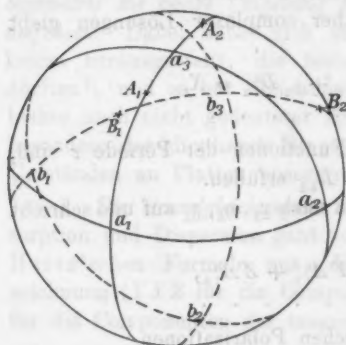


Fig. 1.

Jedem Tripel ordnen wir ein Ovaloid von der bez. Gleichung

$$(11) \begin{cases} r_1^2 = a_1 a_1^2 + a_2 \beta_1^2 + a_3 \gamma_1^2, \\ r_2^2 = b_1 a_1^2 + b_2 \beta_1^2 + b_3 \gamma_1^2 \end{cases}$$

zu und nennen das erste das *Polarisations-*, das zweite das *Absorptionsovaloid* des Krystalles für die bestimmte Farbe. Die Normalen  $A_k$  und  $B_k$  auf den Kreisschnitten

dieser Ovaloide liegen in den Ebenen  $a_1 a_3$  bez.  $b_1 b_3$  und schliessen mit den bez. Tensoren  $a_3$  und  $b_3$  die Winkel  $o$  und  $s$  ein, gegeben durch

$$(12) \begin{cases} \sin^2 o = \frac{a_1 - a_2}{a_1 - a_3}, \cos^2 o = \frac{a_2 - a_3}{a_1 - a_3}, \\ \sin^2 s = \frac{b_1 - b_2}{b_1 - b_3}, \cos^2 s = \frac{b_2 - b_3}{b_1 - b_3}. \end{cases}$$

Wir nennen die  $A_k$  die *Polarisations-*, die  $B_k$  die *Absorptionsaxen* des Krystalles für die bestimmte Farbe; verschwindet die Absorption, so werden die  $A_k$  mit den optischen Axen des Krystalles identisch. Die Einführung der Absorptionsaxen erleichtert die Aufdeckung der Gesetzmässigkeiten bei absorbirenden Krystallen allgemeiner Symmetrie ganz ausserordentlich.<sup>1)</sup>

Die gegenseitige Lage der Polarisations- und der Absorptionsaxen, welche Fig. 1 durch eine Darstellung auf der Kugel veranschaulicht, ist für die beobachtbaren Erscheinungen von grosser Bedeutung. Man erkennt leicht, dass hier eine

1) W. Voigt, Compendium 2. p. 716. Dort weichen die Bezeichnungen von den obigen in mehrfacher Hinsicht ab.

grosse Fülle von Möglichkeiten vorliegt; selbst bei den einfachsten zweiaxigen Krystallen, denen des rhombischen Systems, sind sechs bez. acht verschiedene Fälle möglich.

An den zweiseitigen Richtungen  $A_h$  und  $B_h$  unterscheiden wir willkürlich die eine Seite und nennen  $A_1$  diejenige Axe, die zwischen  $+a_1$  und  $+a_3$ ,  $A_2$  diejenige, die zwischen  $-a_1$  und  $+a_3$  liegt; analog heisse  $B_1$  die zwischen  $+b_1$  und  $+b_3$ ,  $B_2$  die zwischen  $-b_1$  und  $+b_3$  gelegene (s. Fig. 1). —

Setzt man die Beziehungen (8) in das System (1) der Hauptgleichungen ein, so kann man aus ihm  $\mathfrak{X}$ ,  $\mathfrak{Y}$ ,  $\mathfrak{Z}$  eliminieren und erhält ein System von Formeln für die magnetische Kraft allein, die ja bekanntlich durch ihre Schwingungen direct das bestimmt, was man den *Polarisationszustand* einer Welle nennt, und die wir deshalb hier bevorzugen wollen.

Wir betrachten die Fortpflanzung einer homogenen ebenen Welle in dem Krystall und legen die  $Z$ -Axe eines Koordinatensystems in die Fortpflanzungsrichtung. Bezeichnen dann  $u$ ,  $v$  die complexen Schwingungscomponenten der magnetischen Kraft nach den transversalen, aber vorläufig beliebigen Richtungen  $X$  und  $Y$ , so lauten die Differentialgleichungen

$$(13) \quad \begin{cases} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = (a_{22} + i b_{22}) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - (a_{12} + i b_{12}) \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}, \\ \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = (a_{11} + i b_{11}) \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} - (a_{12} + i b_{12}) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \end{cases}$$

oder kürzer

$$(14) \quad \begin{cases} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = a_{22} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - a_{12} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}, \\ \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = a_{11} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} - a_{12} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \end{cases}$$

wobei  $a_{hk} = a_{hk} + i b_{hk}$ .

Diese Fundamentalformeln sind hier aus der Elektronentheorie abgeleitet worden; sie sind davon aber unabhängig und lassen sich z. B. ganz direct aus den alten Gleichungen für durchsichtige Krystalle gewinnen, indem man nur deren reelle Parameter mit complexen vertauscht, also neben dem einen, reellen, noch ein zweites imaginäres, Tensortripel zur Charakterisirung der Substanz heranzieht.

2. *Verschiedene Coordinatensysteme.* Einer der beiden Parameter  $a_{12}$  und  $b_{12}$ , aber im allgemeinen nur einer von ihnen,

lässt sich durch eine geeignete Wahl des Koordinatenkreuzes  $XY$  zu Null machen.

Construirt man die Ebenen durch  $Z$  und  $A_1$  bez.  $A_2$ , halbiert den von ihnen eingeschlossenen Winkel  $I$  durch eine dritte Ebene  $ZP$  und legt die  $X$ -Axe in diese Ebene, so wird

$$(15) \quad (a_{12}) = 0,$$

wobei die Klammer die Einführung dieses speciellen Axenkreuzes andeutet, dass auch selbst mit  $(XY)$  bezeichnet werden mag. Zugleich wird

$$(16) \quad \begin{cases} (a_{22}) = \frac{1}{2}(a_1 + a_3) + \frac{1}{2}(a_1 - a_3) \cos(U_2 - U_1), \\ (a_{11}) = \frac{1}{2}(a_1 + a_3) + \frac{1}{2}(a_1 - a_3) \cos(U_2 + U_1), \end{cases}$$

wobei

$$< Z, A_1 = U_1,$$

$$< Z, A_2 = U_2$$

gesetzt ist.

Construirt man dagegen die Ebenen durch  $Z$  und  $B_1$  bez.  $B_2$ , halbiert den von ihnen eingeschlossenen Winkel  $J$  durch eine dritte Ebene  $ZQ$  und legt die  $X$ -Axe in diese Ebene, wodurch ein zweites specielles

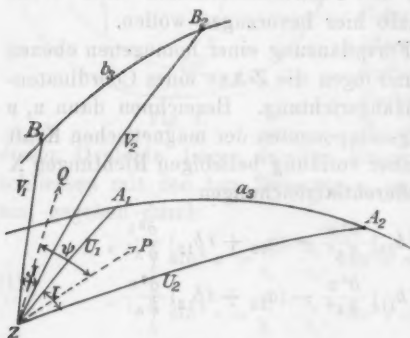


Fig. 2.

Axenkreuz  $[XY]$  gegeben ist, so wird bei entsprechender Bezeichnung

$$(17) \quad [b_{12}] = 0,$$

$$(18) \quad \begin{cases} [b_{22}] = \frac{1}{2}(b_1 + b_3) + \frac{1}{2}(b_1 - b_3) \cos(V_1 - V_2), \\ [b_{11}] = \frac{1}{2}(b_1 + b_3) + \frac{1}{2}(b_1 - b_3) \cos(V_1 + V_2), \end{cases}$$

wobei

$$< Z, B_1 = V_1, \quad < Z, B_2 = V_2$$

gesetzt ist. Fig. 2 veranschaulicht die hier vorliegenden Verhältnisse.

Schliessen die Ebenen  $ZP$  und  $ZQ$  den von  $Q$  nach  $P$  gerechneten Winkel  $\psi$  ein, so ist zugleich, da sich Tensor-

componenten wie die Quadrate von Vectorcomponenten transformiren:

$$(19) \begin{cases} [a_{11}] = (a_{11}) \cos^2 \psi + (a_{22}) \sin^2 \psi, & (b_{11}) = [b_{11}] \cos^2 \psi + [b_{22}] \sin^2 \psi, \\ [a_{22}] = (a_{11}) \sin^2 \psi + (a_{22}) \cos^2 \psi, & (b_{22}) = [b_{11}] \sin^2 \psi + [b_{22}] \cos^2 \psi, \\ [a_{12}] = -((a_{22}) - (a_{11})) \sin \psi \cos \psi, & (b_{12}) = ([b_{22}] - [b_{11}]) \sin \psi \cos \psi. \end{cases}$$

Hieraus folgt auch

$$(20) \begin{cases} [a_{11}] + [a_{22}] = (a_{11}) + (a_{22}), & [a_{11}] - [a_{22}] = ((a_{11}) - (a_{22})) \cos 2\psi, \\ (b_{11}) + (b_{22}) = [b_{11}] + [b_{22}], & (b_{11}) - (b_{22}) = ([b_{11}] - [b_{22}]) \cos 2\psi. \end{cases}$$

Die Beziehungen (15) bis (18) lassen sich (abweichend von dem gewöhnlichen Beweise) direct aus den Definitionen der Tensorcomponenten  $a_{hk}$  bez.  $b_{hk}$  gewinnen. In der That gilt z. B., wenn die Richtungscosinus der Axenkreuze  $a_1, a_2, a_3$  und  $X, Y, Z$  durch das Schema

$$(21) \quad \begin{array}{c|ccc} & X & Y & Z \\ \hline a_1 & \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 \\ a_2 & \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 \\ a_3 & \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 \end{array}$$

gegeben sind<sup>1)</sup>:

$$(22) \quad \begin{cases} a_{11} = a_1 \alpha_1^2 + a_2 \beta_1^2 + a_3 \gamma_1^2, \\ a_{22} = a_1 \alpha_2^2 + a_2 \beta_2^2 + a_3 \gamma_2^2, \\ a_{12} = a_1 \alpha_1 \alpha_2 + a_2 \beta_1 \beta_2 + a_3 \gamma_1 \gamma_2. \end{cases}$$

Nach Fig. 3 ist aber

$$(23) \quad \begin{cases} \cos u_1 = \alpha_1 \sin o + \gamma_1 \cos o, & \cos u_2 = -\alpha_1 \sin o + \gamma_1 \cos o, \\ \cos u'_1 = \alpha_2 \sin o + \gamma_2 \cos o, & \cos u'_2 = -\alpha_2 \sin o + \gamma_2 \cos o, \\ \cos U_1 = \alpha_3 \sin o + \gamma_3 \cos o, & \cos U_2 = -\alpha_3 \sin o + \gamma_3 \cos o, \end{cases}$$

also

$$(24) \quad \begin{cases} \cos u_1 - \cos u_2 = 2 \alpha_1 \sin o, & \cos u_1 + \cos u_2 = 2 \gamma_1 \cos o, \\ \cos u'_1 - \cos u'_2 = 2 \alpha_2 \sin o, & \cos u'_1 + \cos u'_2 = 2 \gamma_2 \cos o, \\ \cos U_1 - \cos U_2 = 2 \alpha_3 \sin o, & \cos U_1 + \cos U_2 = 2 \gamma_3 \cos o. \end{cases}$$

1) Diese  $\alpha_h, \beta_h, \gamma_h$  haben natürlich mit den in (11) auftretenden nichts zu thun.

Ferner ist ebenfalls nach der Figur

$$(25) \quad \begin{cases} \cos u_1 = \sin U_1 \cos i_1, & \cos u_2 = \sin U_2 \cos i_2, \\ \cos u'_1 = \sin U_1 \sin i_1, & \cos u'_2 = \sin U_2 \sin i_2. \end{cases}$$

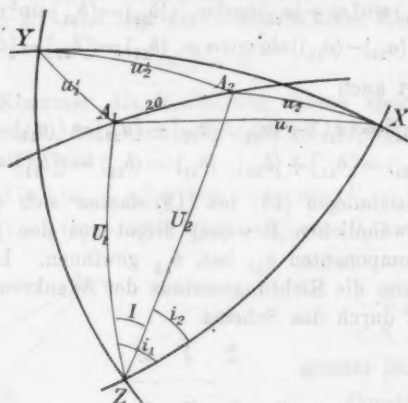


Fig. 3.

Die Function  $(a_{12})$  lässt sich aber wegen

$$\alpha_1 \alpha_2 + \beta_1 \beta_2 + \gamma_1 \gamma_2 = 0$$

nach (22) und (12) schreiben

$$a_{12} = (\alpha_1 - \alpha_2)(\alpha_1 \alpha_2 \sin^2 \sigma - \gamma_1 \gamma_2 \cos^2 \sigma)$$

und dies liefert nach (24)

$$a_{12} = -\frac{1}{2}(\alpha_1 - \alpha_2)(\cos u_1 \cos u'_2 + \cos u_2 \cos u'_1),$$

oder wegen (25) auch

$$(26) \quad a_{12} = -\frac{1}{2}(\alpha_1 - \alpha_2) \sin U_1 \sin U_2 \sin(i_1 + i_2).$$

$a_{12}$  verschwindet also in den Polarisationsaxen (d. h. für  $U_1$  oder  $U_2$  gleich Null) ganz unabhängig von der Lage des  $XY$ -Systems, im allgemeinen aber nur, wenn letzteres so gewählt ist, dass  $i_1 + i_2 = 0$  oder  $= \pi$  ist. Wir setzen willkürlich die erste der beiden Lagen fest, wählen also die Beziehung

$$(27) \quad i_1 = -i_2 = \frac{1}{2} I.$$

Die durch  $(a_{12}) = 0$  definirte  $XZ$ -Ebene halbirt hiernach den Winkel  $I$  zwischen  $U_1$  und  $U_2$  (oder den Nebenwinkel,

was nur auf eine Bevorzugung der  $XZ$ - vor der  $YZ$ -Ebene herauskommt).

Die Ausdrücke  $(a_{11})$  und  $(a_{22})$  aber nehmen successive die folgenden Formen an; wegen (22)

$$(a_{11}) = a_2 + (a_1 - a_3)(\alpha_1^2 \sin^2 o - \gamma_1^2 \cos^2 o),$$

$$(a_{22}) = a_2 + (a_1 - a_3)(\alpha_2^2 \sin^2 o - \gamma_2^2 \cos^2 o),$$

und wegen (24), (25) und (27)

$$(28) \begin{cases} (a_{11}) = a_2 - (a_1 - a_3) \cos u_1 \cos u_2 = a_2 - (a_1 - a_3) \sin U_1 \sin U_2 \cos^2 \frac{1}{2} I, \\ (a_{22}) = a_2 - (a_1 - a_3) \cos u'_1 \cos u'_2 = a_2 + (a_1 - a_3) \sin U_1 \sin U_2 \sin^2 \frac{1}{2} I. \end{cases}$$

Nun ist aber nach (12)

$$(29) \begin{cases} a_2 = \frac{1}{2}(a_1 + a_3) + \frac{1}{2}(a_1 - a_3) \cos 2o \\ = \frac{1}{2}(a_1 + a_3) + \frac{1}{2}(a_1 - a_3)(\cos U_1 \cos U_2 + \sin U_1 \sin U_2 \cos I), \end{cases}$$

und die Einführung dieses Wertes ergibt, wie oben benutzt:

$$(30) \begin{cases} (a_{11}) = \frac{1}{2}(a_1 + a_3) + \frac{1}{2}(a_1 - a_3) \cos(U_1 + U_2), \\ (a_{22}) = \frac{1}{2}(a_1 + a_3) + \frac{1}{2}(a_1 - a_3) \cos(U_1 - U_2). \end{cases}$$

Ganz analog kann man mit den  $[b_{hk}]$  verfahren.

3. Formulirung des Problems. Bezeichnen wir nunmehr mit  $\mathfrak{F}$  und  $\mathfrak{G}$  die complexen Amplituden von  $u$  und  $v$ , mit  $o$  die complexe Geschwindigkeit, so folgt aus (14) allgemein

$$(31) \quad (a_{22} - o^2) \mathfrak{F} = a_{12} \mathfrak{G}, \quad (a_{11} - o^2) \mathfrak{G} = a_{12} \mathfrak{F},$$

also

$$(32) \quad (a_{11} - o^2)(a_{22} - o^2) = a_{12}^2,$$

$$(33) \quad \frac{\mathfrak{G}^2}{\mathfrak{F}^2} + \frac{a_{11} - a_{22}}{a_{12}} \frac{\mathfrak{G}}{\mathfrak{F}} = 1.$$

Dabei ist  $o = \omega/(1 - i\kappa)$ , unter  $\omega$  die reelle Geschwindigkeit, unter  $\kappa$  den Absorptionsindex verstanden.

Absorbirt — wie in den meisten Fällen von praktischer Bedeutung — der Krystall so schwach, dass  $\kappa^2$  neben Eins vernachlässigt werden kann, so ist

$$(34) \quad o^2 = \omega^2(1 + 2i\kappa),$$

und die Gleichung (32) zerfällt in die beiden

$$(35) \begin{cases} (a_{11} - \omega^2)(a_{22} - \omega^2) - a_{12}^2 = (b_{11} - 2\omega^2\kappa)(b_{22} - 2\omega^2\kappa) - b_{12}^2, \\ (a_{11} - \omega^2)(b_{22} - 2\omega^2\kappa) + (a_{22} - \omega^2)(b_{11} - 2\omega^2\kappa) = 2a_{12}b_{12}. \end{cases}$$

Das früher (neben der optischen oder Polarisationsaxe selbst) untersuchte Bereich war dadurch charakterisirt, dass innerhalb desselben  $(a_{11} - a_{22})$  (absolut genommen) immer noch gross gegen  $2\omega^2 x$  bez. die Parameter  $b_{11}$ ,  $b_{22}$ ,  $b_{12}$  sein sollte. In diesem Falle konnte man leicht in folgender Weise verfahren.<sup>1)</sup>

Durch Einführung des durch die Ebene  $ZP$  charakterisirten Coordinatensystems ( $XY$ ) kann man  $(a_{12}) = 0$  machen und erhält dann aus der ersten Gleichung (35) bis auf Grössen zweiter Ordnung richtig

$$(36) \quad \omega_1^2 = (a_{22}), \quad \omega_2^2 = (a_{11}).$$

Das Einsetzen dieses Resultates in die zweite Gleichung (35) liefert

$$(37) \quad 2\omega_1^2 x_1 = (b_{22}), \quad 2\omega_2^2 x_2 = (b_{11}),$$

also

$$(38) \quad x_1 = (b_{22})/2(a_{22}), \quad x_2 = (b_{11})/2(a_{11}).$$

Ist  $(a_{11}) - (a_{22})$  von gleicher Ordnung wie die  $b_{hk}$ , so gelten die Beziehungen (36) und (38) bis auf Grössen erster Ordnung exclusive; ist  $(a_{11}) - (a_{22})$  klein neben den  $(b_{hk})$ , wie dies bei starker Annäherung an die Polarisationsachsen stattfindet, so ist auf dem angegebenen Wege überhaupt keine Annäherung zu erhalten.

Zieht man die Werte (30) für  $(a_{11})$  und  $(a_{22})$  in Betracht, so erkennt man, dass die Formeln (36) mit den bei durchsichtigen Krystallen gültigen übereinstimmen, und zwar die mit (1) bezeichnete Welle mit der ordinären, die mit (2) bezeichnete mit der extraordinären dann zusammenfällt. *Wir wollen für die allgemeinen Entwicklungen die Bezeichnungen erste und zweite Welle weiterhin stets beibehalten.*

In der Polarisationsaxe selbst, wo für jedes System  $XY$  der Parameter  $a_{12}$  verschwindet, kann man das System  $[XY]$  einführen, für welches  $[b_{12}] = 0$  ist, und erhält dann aus (35), da dort  $a_{11} = a_{22} = a_2$  ist,

$$(39) \quad \omega_1^2 = \omega_2^2 = a_2,$$

$$(40) \quad x_1 = [b_{22}]/2a_2, \quad x_2 = [b_{11}]/2a_2.$$

1) W. Voigt, Compendium 2. p. 719 u. f.

Durch vorstehendes ist die bei der früheren Untersuchung gelassene Lücke charakterisirt.

Die Formel (33) schreiben wir

$$(41) \quad (a_{22} - a_{11}) + i(b_{22} - b_{11}) = (a_{12} + i b_{12}) \left( \frac{\mathfrak{G}}{\mathfrak{F}} - \frac{\mathfrak{F}}{\mathfrak{G}} \right),$$

oder bei Einführung des Systems  $(XY)$  auch

$$(42) \quad ((a_{22}) - (a_{11})) + i((b_{22}) - (b_{11})) = i(b_{22}) \left( \frac{\mathfrak{G}}{\mathfrak{F}} - \frac{\mathfrak{F}}{\mathfrak{G}} \right).$$

Ist  $(a_{22}) - (a_{11})$  sehr gross neben den  $(b_{hk})$ , so muss entweder  $\mathfrak{G}/\mathfrak{F}$  oder  $\mathfrak{F}/\mathfrak{G}$  einen sehr grossen imaginären Teil haben, d. h. die beiden Bewegungen müssen in sehr gestreckten Ellipsen stattfinden, deren grosse Axen bez. den Richtungen  $(X)$  und  $(Y)$  nahezu parallel sind; das Licht muss angenähert linear polarisirt nach diesen beiden Richtungen schwingen.

Ist  $(a_{22}) - (a_{11})$  von gleicher Ordnung wie  $(b_{22}) - (b_{11})$ , so ist dieser Schluss nicht mehr zulässig, die Ellipsenaxen besitzen gleiche Grössenordnung; ist endlich  $(a_{22}) - (a_{11})$  klein neben  $(b_{22}) - (b_{11})$ , so wird der reelle Teil von  $\mathfrak{G}/\mathfrak{F}$ , bez.  $\mathfrak{F}/\mathfrak{G}$  überwiegen. Für  $a_{22} = a_{11} = a_2$ , d. h. für die Richtung einer Polarisationsaxe, kann man wiederum das System  $[XY]$  einführen und erhält hier wegen des verschwindenden  $[b_{12}]$  unendlich grosse reelle Werte  $\mathfrak{G}/\mathfrak{F}$ , bez.  $\mathfrak{F}/\mathfrak{G}$ , somit also streng linear nach den Richtungen  $[X]$  und  $[Y]$  polarisirtes Licht.

Auch hier ist der Uebergang, der von dem Zustand in grösserer Entfernung zu dem in der Polarisationsaxe führt, noch aufzuklären. —

Wir wenden uns nunmehr der ganz allgemeinen Untersuchung des Schwingungszustandes in der Nähe der Polarisationsaxen zu und betrachten dabei ein Bereich in so naher Umgebung der Polarisationsaxe  $A_1$ , dass der Winkel  $U_1$  der Fortpflanzungsrichtung  $Z$  gegen  $A_1$  neben Eins vernachlässigt werden kann und  $V_1, V_2$  als constant gelten dürfen.  $U_2$  setzen wir  $= 2o + u$  und sehen  $u$  als klein von erster Ordnung neben  $2o$  an. Eine dichte Nachbarschaft der anderen Polarisationsaxe  $A_2$  oder einer Absorptionsaxe  $B_k$  bei  $A_1$  ist dabei also ausgeschlossen, hat aber auch bisher keine praktische Bedeutung.

Unter den gemachten Annahmen sind  $[b_{11}]$  und  $[b_{22}]$  gemäss (18) merklich constant;  $(a_{22})$  und  $(a_{11})$  aber nehmen nach (16), da die Beziehung (29) besteht, bis auf Grössen zweiter Ordnung exclusive die Werte an

$$(43) \quad \begin{cases} (a_{22}) = a_2 + \frac{1}{2}(a_1 - a_3)(U_1 - u) \sin 2\phi, \\ (a_{11}) = a_2 - \frac{1}{2}(a_1 - a_3)(U_1 + u) \sin 2\phi, \end{cases}$$

was wir abkürzen in

$$(44) \quad (a_{22}) = a_0 + a U_1, \quad (a_{11}) = a_0 - a U_1, \quad \text{wobei } a_0 = a_2 - au.$$

Nach unserer Festsetzung (10) ist dabei  $a$  eine stets positive Grösse und ausserdem  $a_0$  von  $a_2$  wegen des stets kleinen  $(a_1 - a_3)/a_2$  nur um eine kleine Grösse von höherer als erster Ordnung verschieden.

Das Bereich, welches durch diese Vernachlässigungen begrenzt wird, ist natürlich ziemlich eng, wenn man auch die Genauigkeit der in Betracht kommenden Beobachtungen niedrig ansetzt. Indessen kann man doch die abzuleitenden Resultate, in denen  $a_0$  keine wesentliche Rolle spielt, eine erhebliche Strecke über die gezogenen Grenzen hinaus verwenden, wenn man sich daran erinnert, dass in den strengen Formeln (16)

$$\frac{1}{2}(a_1 - a_3) \sin U_1 \sin U_2 \text{ an Stelle von } a U_1$$

steht, und für  $[b_{11}]$ ,  $[b_{22}]$  die Formeln (18) gelten. Es sind demgemäss in weiterer Entfernung von  $A_1$  die Parameter  $a$ ,  $[b_{11}]$ ,  $[b_{22}]$  als langsam veränderlich anzusehen, und zwar in einer Weise, die dem einzelnen Krystall individuell ist. Statt  $a$  als variirend zu betrachten, kann man auch  $\sin U_1 \sin U_2 = W_1$  statt  $U_1$  als Variable eingeführt denken, was darauf herauskommt, dass an Stelle des wirklichen Raumes ein in leicht ersichtlicher Weise deformirter der Betrachtung unterzogen wird. Demgemäss werden wir in Annäherung bei der Discussion der Resultate auch weiter von  $A_1$  abliegende Richtungen in Betracht ziehen dürfen.

4. Das Gesetz der Absorptionen. Die Formeln (35), welche die Grundlage unserer Betrachtungen bilden, enthalten die beiden Unbekannten  $\omega^2$  und  $\kappa$ , bez.  $2\omega^2\kappa$ . Für die Absorption einer Welle ist bekanntlich das Verhältniss  $\kappa/\omega$ , bez. bei Multiplication mit der Geschwindigkeit  $v$  im leeren Raum,

das Product  $n\kappa$  (der Absorptionscoefficient) maassgebend, in dem  $n$  den Brechungsindex bezeichnet. Die Grösse  $2\omega^2\kappa$  verläuft im allgemeinen ganz abweichend von  $\kappa/\omega$ . Indessen in dem von uns zunächst abgegrenzten Bereich um  $A_1$ , wo, wie sich zeigen wird,  $\omega^2$  nur um eine Grösse von *mindestens* erster Ordnung von der Constanten  $a_2$  verschieden ist, können wir zumeist die Abweichungen des Verlaufes ignoriren und den Parameter

$$(45) \quad 2\omega^2\kappa = k$$

direct als für die Absorption maassgebend betrachten. In grösseren Entfernungen von  $A_1$  wird dies Verfahren wenigstens bei qualitativen Ueberlegungen zulässig sein. Wir werden sehen, dass  $\omega^2$  und  $k$  in dem betrachteten Bereich sehr einfache und elegante Gesetze befolgen.

Legt man die  $X$ -Axe wieder in die Ebene  $ZP$  (vgl. p. 372), so verschwindet ( $a_{12}$ ), es wird aus der ersten Gleichung (35) bei Berücksichtigung von (19)

$$(46) \quad (a_0 - \omega^2)^2 = ([b_{11}] - k)([b_{22}] - k) + a^2 U_1^2 = r^2,$$

wobei  $r$  eine neue Bezeichnung ist, und es folgt

$$(47) \quad \omega^2 = a_0 \pm r.$$

Dabei entspricht das obere Zeichen, wenn  $r$  als absolute Grösse geführt wird, ersichtlich derjenigen Welle, die bei durchsichtigen Krystallen als ordinäre bezeichnet wird und hier als (1) charakterisirt ist, das untere der extraordinären (2).

Die zweite Gleichung (35) wird hiernach zu

$$(48) \quad \begin{cases} (\pm r + a U_1)([b_{11}] \sin^2 \psi + [b_{22}] \cos^2 \psi - k) \\ + (\pm r - a U_1)([b_{11}] \cos^2 \psi + [b_{22}] \sin^2 \psi - k) = 0, \end{cases}$$

oder nach einfacher Reduction zu

$$(49) \quad \begin{cases} ([b_{11}] - k)([b_{22}] - k) + a^2 U_1^2 ([b_{11}] + [b_{22}] - 2k)^2 \\ = a^2 U_1^2 ([b_{22}] - [b_{11}])^2 \cos^2 2\psi. \end{cases}$$

Dies ist eine Gleichung vierten Grades in Bezug auf  $k$ , die sich auf eine biquadratische reducirt durch die Substitution

$$(50) \quad k = \frac{1}{2}([b_{22}] + [b_{11}]) + p = \gamma + p;$$

ihr schliessen wir bequem die Abkürzungen an

$$(51) \quad a U_1 = \alpha, \quad \frac{1}{2}([b_{22}] - [b_{11}]) = \beta, \quad 2\psi = \chi,$$

wobei  $\beta$  nach (18) und (10) als positiv zu betrachten ist.

Wir erhalten so

$$(52) \quad p^4 + p^2(\alpha^2 - \beta^2) = \alpha^2 \beta^2 \cos^2 \chi,$$

woraus sich ergibt, da  $p^2 > 0$  sein muss,

$$(53) \quad p^2 = \frac{1}{2}[(\beta^2 - \alpha^2) + \sqrt{(\beta^2 - \alpha^2)^2 + 4\alpha^2 \beta^2 \cos^2 \chi}].$$

Die Discussion knüpft man am besten an die Formel (52) an. Construirt man alle vorkommenden Richtungen durch das Centrum einer Kugel vom Radius  $a$ , und beschränkt sich gemäss der Annahme auf die so nahe Umgebung der Polarisationsaxe  $A_1$ , dass das in Betracht kommende Stück der Kugel von einer Ebene nicht merklich abweicht, so kann man die Vor-

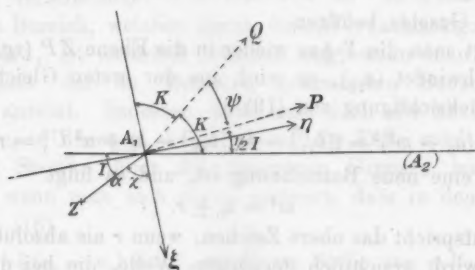


Fig. 4.

gänge in einer ebenen Figur (vgl. Fig. 4) darstellen. In dieser Ebene ist  $a U_1 = \alpha$  der Abstand, der zwischen dem Schnittpunkt  $A_1$  der Polarisationsaxe und dem Schnittpunkt  $Z$  der Wellennormale mit der Kugelfläche liegt,  $A_1 A_2$  die Spur der Ebene der Polarisationsachsen, wobei  $A_2$  als sehr fern liegend zu denken ist. Ferner kann man in der Figurebene die Projectionen der  $Z$  zugehörigen Richtung  $P$  und der nach Annahme in dem betrachteten Bereich festen Richtung  $Q$  durch  $A_1$  zeichnen, wobei ihre Winkel mit der Geraden  $A_1 \rightarrow A_2$  nur um Grössen zweiter Ordnung von  $\frac{1}{2} I$  und  $K = \frac{1}{2} I + \psi$  abweichen. Construirt man weiter noch eine Richtung, die mit  $A_1 \rightarrow A_2$  den Winkel  $2K$  einschliesst und verlängert sie durch  $A_1$  hindurch, so macht  $\alpha$  mit dieser Verlängerung den Winkel

$$(54) \quad \chi = 2\psi = 2K - I.$$

Wählt man die letztere Richtung zur  $\xi$ -, die dazu normale zur  $\eta$ -Axe, so ist

$$(55) \quad \alpha \cos \chi = \xi, \quad \alpha \sin \chi = -\eta,$$

und Formel (52) nimmt die Gestalt an

$$(56) \quad p^4 + p^2(\xi^2 + \eta^2 - \beta^2) = \xi^2 \beta^2$$

oder

$$(57) \quad 1 = -\frac{\xi^2}{p^2} + \frac{\eta^2}{\beta^2 - p^2}.$$

Dies zeigt, dass die Curven gleicher Werte  $p$  confocale Hyperbeln sind, deren Brennpunkte die Coordinaten  $\xi = 0$ ,  $\eta = \pm \beta$  besitzen. Jeder Hyperbel entsprechen zwei entgegengesetzt gleiche Werte von  $p$ , und somit zwei  $k$ , die das constante Mittel  $\gamma$  ergeben. Werte von  $p^2$ , die  $\beta^2$  übertreffen, kommen nicht vor;  $k$  liegt also in dem von der Formel umspannten Bereich überall zwischen  $[b_{11}]$  und  $[b_{22}]$ .

Trägt man  $p$  als dritte Coordinate  $\zeta$  zu  $\xi$  und  $\eta$  auf, so erhält man eine Oberfläche mit zwei Hüllen, die durch die  $\xi\eta$ -Ebene symmetrisch geteilt wird. Die Fläche wird durch die  $\xi\zeta$ -Ebene in den Geraden  $\eta = 0$ ,  $\zeta = \pm \beta$  geschnitten, durch die  $\eta\zeta$ -Ebene aber in einer Curve, die aus einem Kreis und einer Geraden zusammengesetzt ist; denn Formel (53) ergiebt für  $\chi = \frac{1}{2}\pi$ ,  $\alpha^2 = \eta^2$

$$(58) \quad \begin{cases} \text{für } \eta^2 < \beta^2, & \eta^2 + \zeta^2 = \beta^2, \\ \text{für } \eta^2 > \beta^2, & \zeta = 0. \end{cases}$$

Die beiden Hüllen der Fläche  $p = f(\xi, \eta)$  durchdringen sich also in den Geraden  $\xi = 0$ ,  $\eta^2 > \beta^2$ , und die Punkte  $\xi = 0$ ,  $\eta = \pm \beta$  sind für die zweiwertige Function  $p = f(\xi, \eta)$  die Windungspunkte.

Um das Verhalten von  $\zeta = p$  in der  $\eta$ -Axe zu untersuchen, bilden wir noch für  $\xi = 0$

$$(59) \quad \frac{\partial \zeta}{\partial \xi} = \frac{V(\eta^2 + \zeta^2 - \beta^2)(\beta^2 - \zeta^2)}{\eta^2 \beta^2 - (\beta^2 - \zeta^2)^2}.$$

Es ist hiernach für alle Stellen des Schnittkreises von der Gleichung  $\eta^2 + \zeta^2 = \beta^2$  naturgemäss  $\partial \zeta / \partial \xi = 0$ ; dagegen gilt für die Stellen der Schnittgeraden  $\zeta = 0$ ,  $\eta^2 > \beta^2$

$$(60) \quad \frac{\partial \zeta}{\partial \xi} = \pm \frac{\beta}{V\eta^2 - \beta^2}.$$

Die beiden Hüllen der Oberfläche für  $p$  durchkreuzen einander also unter um so kleinerem Winkel, je weiter vom Koordinatenanfang entfernt die betrachtete Stelle liegt.

In Fig. 5 sind die beiden Schnitte der Oberfläche für  $p$  mit der  $\xi\zeta$ - und  $\eta\zeta$ -Ebene durch ausgezogene Linien dargestellt. Ausserdem ist in einer zur  $\xi\eta$ -Ebene parallelen Ebene  $e_1, e_2, e_3, e_4$  die ihr zugehörige Schnittcurve, nämlich eine der Hyperbeln  $p = \text{const.}$ , mit punktierten Linien eingetragen. Fällt diese Ebene in die  $\xi\eta$ -Ebene, so werden die Hyperbeln zu den Geraden  $\xi = 0$ ,  $\mp \infty \leq \eta \leq \mp \beta$ ; entfernt sie sich

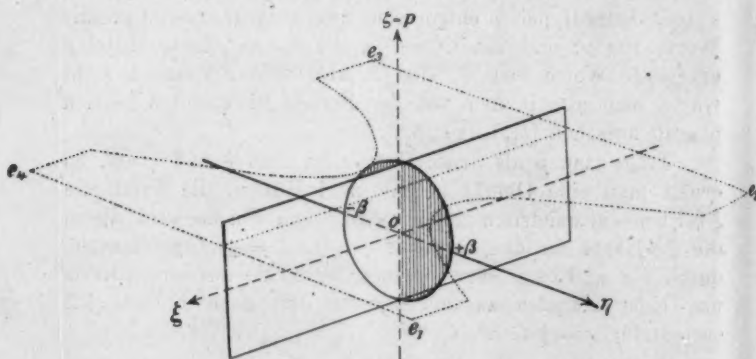


Fig. 5.

von ihr um  $\zeta = \pm \beta$ , so werden sie zu den Geraden  $\eta = 0$ ,  $\zeta = \pm \beta$ .

Aus der Oberfläche für  $p$  folgt die für  $k$ , indem man den Anfangspunkt der  $\zeta$  um die Strecke  $-\frac{1}{2}([b_{22}] + [b_{11}]) = -\gamma$  verschiebt.

Zum Schluss dieser Darstellung mag nochmals daran erinnert werden, dass gemäss dem auf p. 379 Gesagten die Grösse  $k$  in der Umgebung einer Polarisationsaxe mit dem Absorptionsindex  $n_x$  nahezu proportional ist und somit ganz directe praktische Bedeutung besitzt.

5. *Das Gesetz der Geschwindigkeiten.* Um zu erkennen, wie in der Nähe der Polarisationsaxe  $A_1$  die Geschwindigkeit  $\omega$  variirt, knüpfen wir an den Wert (46) für  $r$  an, der sich nach

Einführung von  $p$  gemäss (50) und der Abkürzungen (51) reducirt auf  
(61)  $r^2 = p^2 + \alpha^2 - \beta^2$ .

Das Einsetzen des hieraus resultirenden  $p^2$  in (52) liefert für  $r$  die mit (52) parallel gehende Formel

$$(62) \quad r^4 - r^2(\alpha^2 - \beta^2) = \alpha^2 \beta^2 \cos^2 \chi,$$

und der aus ihr folgende Wert von  $r$  giebt in (47) eingesetzt:

$$(63) \quad \omega^2 = a_0 \pm \sqrt{\frac{1}{2}(\sqrt{(\beta^2 - \alpha^2)^2 + 4\alpha^2\beta^2\cos^2\chi} + \alpha^2 - \beta^2)}.$$

Da  $\alpha$  und  $\beta$  von höherer als erster Ordnung klein sind, so unterscheidet sich  $\omega^2$  jedenfalls um ein Glied von höherer als erster Ordnung von  $a_0$  und  $a_2$ , wie dies auf p. 379 bereits benutzt worden ist.

Die zwei derselben Fortpflanzungsrichtung entsprechenden Geschwindigkeiten  $\omega_1$  und  $\omega_2$  werden einander gleich, falls

$$(64) \quad 2r^2 = \sqrt{(\beta^2 - \alpha^2)^2 + 4\alpha^2\beta^2\cos^2\chi} + \alpha^2 - \beta^2 = 0$$

ist. Da von der Wurzel der absolute Wert zu nehmen ist, so ist diese Gleichung für alle Richtungen erfüllt, die den Bedingungen genügen

$$(65) \quad \cos \chi = 0, \quad \beta^2 \geq \alpha^2.$$

Benutzt man wieder die Darstellung von p. 380 und setzt demgemäss  $\alpha \cos \chi = \xi$ ,  $-\alpha \sin \chi = \eta$ , so bestimmen die Formeln das Stück der  $\eta$ -Axe, für das  $-\beta < \eta < +\beta$  ist.

Die beiden Geschwindigkeiten werden somit in der benutzten Annäherung bei einem absorbirenden Krystall einander gleich für zwei ganze Fächer von Richtungen, die je in einer Ebene liegen und je eine Polarisationsaxe als Mittellinie besitzen.

Im übrigen finden constante Werte  $r$  und somit constante Geschwindigkeitsdifferenzen  $\omega_1^2 - \omega_2^2$  statt in den Curven von der Gleichung

$$(66) \quad 1 = \frac{\xi^2}{r^2} + \frac{\eta^2}{r^2 + \beta^2};$$

dieselben sind Ellipsen mit den Brennpunkten an den Stellen  $\xi = 0$ ,  $\eta = \pm \beta$ , in die auch die Brennpunkte des Hyperbel-systems  $p = \text{const.}$  fallen. Jeder Ellipse entsprechen zwei entgegengesetzt gleiche Werte von  $r$ , und somit zwei Geschwindigkeiten, deren Quadrate das Mittel  $a_0$  besitzen.

Trägt man  $r$  als dritte Coordinate  $\zeta$  senkrecht zu  $\xi$  und  $\eta$  auf, so erhält man wiederum eine Oberfläche mit zwei Hüllen, welche durch die  $\xi\eta$ -Ebene symmetrisch geteilt wird. Ihre Schnittcurve mit der  $\xi\zeta$ -Ebene ist das Paar von um  $45^\circ$  gegen die  $\xi$ -Axe geneigten Geraden

$$(67) \quad \eta = 0, \quad \zeta = \pm \xi;$$

ihre Schnittcurve mit der  $\eta\zeta$ -Ebene ist für  $-\beta < \eta < +\beta$  die  $\eta$ -Axe selber, für  $\mp \infty \leq \eta \leq \mp \beta$  dagegen die gleichseitige Hyperbel

$$(68) \quad \xi = 0, \quad \beta^2 = \eta^2 - \zeta^2.$$

(Es durchdringen sich sonach die beiden Hüllen der Oberfläche für  $r$  in der Geraden  $\xi = 0$ ,  $\eta^2 < \beta^2$ , und es sind die Stellen  $\xi = 0$ ,  $\eta = \pm \beta$  die Windungspunkte, wie von  $p$ , so auch von der zweiwertigen Function  $r = f(\xi, \eta)$ ).

In Fig. 6 sind die Schnittcurven der Oberfläche für  $r$  mit der  $\xi\zeta$ - und der  $\eta\zeta$ -Ebene durch ausgezogene Linien dargestellt; ausserdem ist eine zur  $\xi\eta$ -parallele Ebene  $e_1, e_2, e_3, e_4$  angedeutet mit der darin liegenden punktierten Schnittcurve,

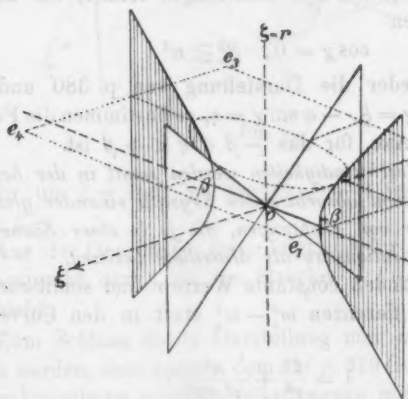


Fig. 6.

nämlich der betreffenden Schnittellipse  $r = \text{const.}$  Fällt die Ebene in die  $\xi\eta$ -Ebene, so wird die Ellipse zur Geraden  $\xi = 0$ ,  $-\beta < \eta < +\beta$ , entfernt sie sich nach der einen oder nach der anderen Seite, so nehmen die Ellipsenaxen ent-

sprechend zu, während die Brennpunkte den constanten Abstand  $2\beta$  behalten.

Aus der Oberfläche für  $r$  folgt nach (47) diejenige für  $\omega^2$ , indem man jede  $\xi$ -Coordinate um den Betrag  $a_0$  vergrößert, der sich aus (44) zu  $a_2 + \alpha u$  ergibt.  $u$  ist aber nach dem der Gleichung (43) Vorausgeschickten gleich  $U_2 - 2o$ , d. h. in der hier benutzten Annäherung gleich  $U_1 \cos I$ ; demnach wird schliesslich

$$a_0 = a_2 + \alpha \cos I = a_2 + \xi \cos 2K - \eta \sin 2K.$$

Die Fläche für  $\omega^2$  ist somit gegenüber derjenigen für  $r$  sowohl gehoben, als *deformirt*, bez. durch Drehung um eine zu  $A_1 A_2$  normale Axe *geneigt*. —

Eine besondere Untersuchung verlangt die Frage, wie die beiden Wurzeln für  $k$  (bez.  $p$ ) und  $\omega$  (bez.  $r$ ) einander zuzuordnen sind.

Aus (48) folgt unter Rücksicht auf die Abkürzungen (50) und (51)

$$\pm r(\gamma - k) + \alpha \beta \cos \chi = 0,$$

während zugleich nach (47)

$$\omega^2 = a_0 \pm r$$

ist. Wir haben somit bei Einführung von  $\alpha \cos \chi = \xi$  ganz allgemein

$$\omega^2 = a_0 + \frac{\beta \xi}{k - \gamma}.$$

Hieraus folgt, dass wenn man wie p. 379 diejenige Welle, deren Geschwindigkeit durch die obere Hülle der Oberfläche von der Gleichung (66) gegeben ist, mit (1) bezeichnet, dann für  $\xi \geq 0$ ,  $k_1 \geq \gamma$  oder  $p_1 \geq 0$  sein muss; wenn die andere Welle mit (2) bezeichnet wird, analog für  $\xi \geq 0$ ,  $k_2 \leq \gamma$  oder  $p_2 \leq 0$ . Es entsprechen sich somit die oberen und die unteren Hüllen der beiden Flächen für  $\omega^2$  (oder  $r$ ) und für  $k$  (oder  $p$ ) nicht gegenseitig, sondern der oberen Hülle für  $\omega^2$  entspricht für  $k$  ein Gebilde, zusammengesetzt aus der Hälfte  $\xi > 0$  der oberen und der Hälfte  $\xi < 0$  der unteren Hülle, und umgekehrt. Die zusammengehörigen Hälften hängen nur längs der Geraden  $\xi = 0$ ,  $\eta^2 > \beta^2$  zusammen und besitzen längs  $\xi = 0$ ,  $\eta^2 < \beta^2$  freie Ränder. Diese complicirte Beziehung ist bei der Discussion specieller Fälle wohl zu beachten.

6. Die Gesetze der Polarisationen. Zur Untersuchung des Polarisationszustandes der beiden Wellen in der Nähe der Polarisationsaxe  $A_1$  ist die Formel (33) heranzuziehen, die ganz allgemein *complexe* Verhältnisse  $\mathcal{G}/\mathcal{F}$  und somit *elliptische* Polarisationen fordert. In der That liefert sie

$$(69) \quad \frac{\mathcal{G}}{\mathcal{F}} = - \left( \frac{a_{11} - a_{22}}{2 a_{12}} \pm \sqrt{\left( \frac{a_{11} - a_{22}}{2 a_{12}} \right)^2 + 1} \right).$$

Die Schwingungsellipse ist auf ihre Haupttaxen bezogen, wenn  $\mathcal{G}/\mathcal{F}$  sich *rein imaginär* darstellt; sie degenerirt zur Geraden, wenn der Wert von  $\mathcal{G}/\mathcal{F}$  zu  $0 \cdot i$  oder  $\infty i$  wird.  $\mathcal{G}/\mathcal{F}$  wird aber dann rein imaginär, wenn  $(a_{11} - a_{22})/2 a_{12}$  rein imaginär und zwar absolut grösser als  $i$  ist. Nun ist

$$(70) \quad \frac{a_{11} - a_{22}}{2 a_{12}} = \frac{(a_{11} - a_{22}) + i(b_{11} - b_{22})}{2(a_{12} + i b_{12})},$$

somit verlangt die gestellte Bedingung, dass

$$(71) \quad \frac{a_{22} - a_{11}}{b_{22} - b_{11}} = - \frac{b_{12}}{a_{12}}$$

und

$$(72) \quad |a_{12}(b_{11} - b_{22}) - b_{12}(a_{11} - a_{22})| \geq 2(a_{12}^2 + b_{12}^2),$$

oder, wenn man

$$(73) \quad a_{22} - a_{11} = + 2 q b_{12}, \quad b_{22} - b_{11} = - 2 q a_{12}$$

setzt, dass

$$(74) \quad |q| \geq 1$$

ist.

Um die Lage der Schwingungsellipsen näher zu untersuchen, ist es vorteilhaft, für die  $X$ -Axe neben den p. 372 definierten speciellen Richtungen  $P$  und  $Q$  noch

eine dritte  $S$  einzuführen, die mit der in dem betrachteten Bereiche *festen* Richtung  $Q$  einen, gleichsinnig mit  $\psi$  gerechneten, Winkel  $\varphi$  einschliesst. Bei Anwendung dieses (allgemeinen) Koordinatensystems ( $XY$  ohne Klammer) ergeben sich für die Parameter  $a_{hk}$  und  $b_{hk}$  Ausdrücke, die aus den in (19) enthaltenen folgen,

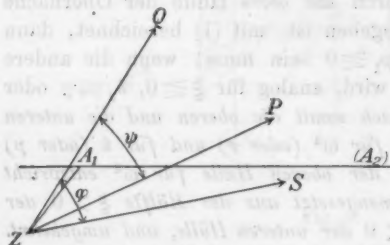


Fig. 7.

wenn darin  $\psi$  bez. mit  $\psi - \varphi$  und  $\varphi$  vertauscht wird. Ist nämlich  $\varphi = 0$ , bez.  $= +\psi$ , so geht  $a_{\lambda k}$  in  $[a_{\lambda k}]$ , bez. in  $(a_{\lambda k})$ , und zugleich  $b_{\lambda k}$  in  $[b_{\lambda k}]$  bez. in  $(b_{\lambda k})$  über.

Hiernach gilt nun auch, falls wieder abkürzend

$$\frac{1}{2}((a_{22}) - (a_{11})) = \alpha U_1 = \alpha, \quad \frac{1}{2}([b_{22}] - [b_{11}]) = \beta$$

gesetzt wird,

$$(75) \begin{cases} a_{22} - a_{11} = 2\alpha \cos 2(\varphi - \psi), & b_{22} - b_{11} = 2\beta \cos 2\varphi, \\ a_{12} = \alpha \sin 2(\varphi - \psi), & b_{12} = \beta \sin 2\varphi, \end{cases}$$

und die Bedingung (71) nimmt die Formen an

$$(76) \quad \alpha^2 \sin 4(\varphi - \psi) + \beta^2 \sin 4\varphi = 0,$$

oder

$$(77) \quad \operatorname{tg} 4\varphi = \frac{\alpha^2 \sin 4\psi}{\alpha^2 \cos 4\psi + \beta^2} = \frac{\alpha^2 \sin 2\chi}{\alpha^2 \cos 2\chi + \beta^2},$$

und endlich bei Einführung der Coordinaten

$$\xi = \alpha \cos \chi, \quad \eta = -\alpha \sin \chi,$$

$$(78) \quad \operatorname{tg} 4\varphi = \frac{-2\xi\eta}{\xi^2 - \eta^2 + \beta^2}.$$

$\operatorname{tg} 4\varphi$  ist somit für beide Wellen constant  $= t$  längs derselben Curven

$$(79) \quad (\xi^2 - \eta^2)t + 2\xi\eta + \beta^2 t = 0,$$

d. h. längs gleichseitiger Hyperbeln mit dem Coordinatenanfang als Centrum, deren Hauptaxen gegen das Coordinatenkreuz  $\xi\eta$  um den Winkel  $\delta = \frac{1}{2}\pi - 2\varphi$  oder  $\frac{3}{2}\pi - 2\varphi$  gedreht sind und die Grösse  $\beta\sqrt{\pm \cos 2\delta} = \beta\sqrt{\pm \sin 4\varphi}$  haben und deren Scheitel demgemäss auf der Lemniscate mit der Axe  $\xi = 0$   $\eta^2 < \beta^2$  liegen. Für  $\operatorname{tg} 4\varphi = \infty$  fallen beide Axenkreuze zusammen und die Axen der Hyperbeln sind gleich  $\beta$ ; für  $\operatorname{tg} 4\varphi = 0$  sind die Kreuze um  $45^\circ$  gegeneinander gedreht und die Hyperbeln degeneriren zu dem  $\xi\eta$ -Coordinatenkreuz.

Alle Hyperbeln aber gehen durch die Punkte  $\xi = 0$ ,  $\eta = \pm \beta$ ; die durch letztere gegebenen Richtungen besitzen also die Eigenschaft, dass in ihnen die Axenrichtungen der Schwingungsellipsen *unbestimmt* werden, was offenbar auf die Verwandlung der Ellipsen in Kreise hinweist.

In Fig. 8 sind die Hyperbeln  $t = \text{const.}$  mit gestrichelten Linien eingetragen. Um ihre Bedeutung noch klarer hervortreten zu lassen, sind auf einem umfassenden Kreise durch Doppelpfeile diejenigen Richtungen markiert, welche den Winkel  $l$  zwischen  $U_1$  und  $U_2$  (vgl. Fig. 2) halbieren, in denen also, hinlänglich weit von der Polarisationsaxe  $A_1$  entfernt, die lineäre Polarisation der dem oberen Blatte der  $\xi\eta$ -Ebene zugeordneten (ordinären) Welle (1) stattfindet, falls, wie immer in den hier aufgeführten Figuren, die positiven Richtungen  $a_s$  und also auch  $A_2$  rechts von  $A_1$  liegen.

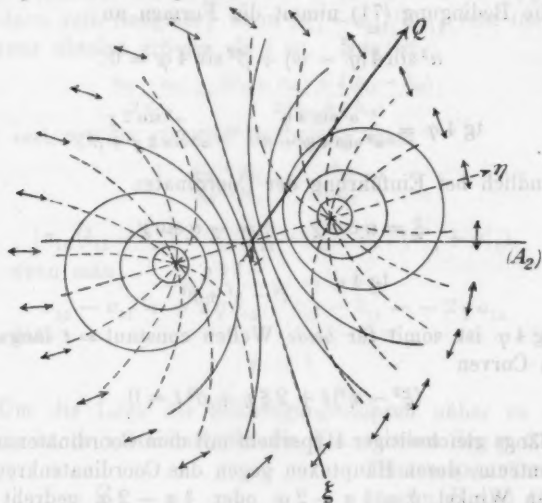


Fig. 8.

Diese Pfeile bestimmen somit auf jeder Hyperbel die Lage der grossen Ellipsenaxe für die Welle (1) bis an einen der Kreuzungspunkte  $\xi = 0$ ,  $\eta = \pm \beta$  heran. Geht man auf einer Hyperbel durch einen dieser Kreuzungspunkte hindurch, ohne das obere Blatt der  $\xi\eta$ -Ebene zu verlassen, so behält zwar gemäss dem oben Gesagten  $t$ , d. h.  $\text{tg } 4\varphi$ , seinen Wert auch weiterhin noch bei, aber die Axenrichtungen drehen sich um  $45^\circ$ . Geht man beim Passiren eines Kreuzungspunktes aus dem oberen in das untere Blatt über, so drehen sich bei gleichfalls ungeändertem  $t$  die Ellipsen in entgegengesetzter

Richtung, sodass unten und oben allenthalben die grossen Ellipsenaxen gekreuzt liegen.

Uebrigens kann man auch auf anderen Wegen, als auf den Hyperbeln  $t = \text{const.}$ , aus dem einen in das andere Blatt gelangen, denn beide Blätter hängen längs derselben Geraden  $\xi = 0$ ,  $\eta^2 < \beta^2$  zusammen, wie die beiden Blätter für  $\omega$  bez.  $r$ .

Was den Wert von  $q^2$  angeht, so erhält man denselben in verschiedenen symmetrischen Formen aus (73), d. h. aus

$$(80) \quad 4q^2 = - \frac{(a_{21} - a_{11})(b_{12} - b_{11})}{a_{12} b_{12}},$$

indem man die Ausdrücke (75) heranzieht; es ergibt sich nämlich zunächst

$$(81) \quad q^2 = \text{ctg } 2\varphi \text{ ctg } 2(\psi - \varphi),$$

und bei Benutzung von (77) nach einfacher Umformung auch

$$(82) \quad q^2 = \frac{\alpha^2 + \beta^2 + \sqrt{\alpha^4 + \beta^4 + 2\alpha^2\beta^2 \cos 2\chi}}{\alpha^2 + \beta^2 - \sqrt{\alpha^4 + \beta^4 + 2\alpha^2\beta^2 \cos 2\chi}},$$

was unter Berücksichtigung von (53) schliesslich übergeht in

$$(83) \quad q^2 = \frac{\alpha^2 + p^2}{\beta^2 - p^2}.$$

Diese Grösse  $q$  ist nun maassgebend für das Axenverhältnis der Schwingungsellipsen, denn aus (69) folgt nach (73) sogleich

$$(84) \quad \frac{\mathfrak{G}}{\mathfrak{F}} = -i(q \pm \sqrt{q^2 - 1}).$$

Da das Product der beiden hierdurch angegebenen Werte  $\mathfrak{G}/\mathfrak{F}$  gleich  $-1$  ist, so sind die beiden derselben Wellennormalen entsprechenden Schwingungsellipsen einander ähnlich, dabei gekreuzt gelegen und in gleicher Richtung umlaufen. Setzen wir — was ohne Beschränkung der Allgemeinheit geschehen kann —

$$(85) \quad \mathfrak{G} = G, \quad \mathfrak{F} = iF,$$

wobei  $G$  und  $F$  reelle Grössen sind, so stellen  $G$  und  $F$  die Halbaxen der Schwingungsellipsen dar, und es gilt

$$(86) \quad \frac{G}{F} = q \pm \sqrt{q^2 - 1}, \quad q = \frac{F^2 + G^2}{2FG}.$$

Je nachdem  $q \geq 0$  ist, ergibt sich hiernach eine  $\pm$  Rotationsrichtung der elliptischen Schwingungen.

Zieht man den Wert (82) von  $q^2$  heran, so ergibt sich, dass  $q$  und somit das Axenverhältnis  $G/F$  constant ist auf den Curven von der Gleichung

$$(87) \quad (\xi^2 + \eta^2 + \beta^2) \pm \eta \beta \frac{1 + q^2}{q} = 0,$$

d. h. also auf *Kreisen* um die Stellen

$$\xi_0 = 0, \quad \eta_0 = \pm \beta \frac{1 + q^2}{q}$$

als Mittelpunkte und von den Radien

$$R = \beta \frac{q^2 - 1}{2q}.$$

Da hieraus die Beziehung

$$\eta_0^2 - \beta^2 = R^2$$

folgt, so ergibt sich ferner, dass die vom Koordinatenanfang gezogenen Tangenten an alle Kreise dieselbe Länge  $\beta$  besitzen, dass somit alle Kreise einen Hauptkreis vom Radius  $\beta$  um den Koordinatenanfang  $A_1$  als Centrum rechtwinklig schneiden.

Den Richtungen  $\xi = 0$ ,  $\eta = \pm \beta$  (bez. den sie markirenden unendlich kleinen Kreisen) entspricht  $q = \pm 1$ , also *circulare* Schwingung; der Ebene  $\eta = 0$  (bez. der sie markirenden Geraden) entspricht  $q = \pm \infty$  und somit *lineäre* Schwingung. Beim Durchgang durch diese Ebene kehren die Rotationsrichtungen ihre Vorzeichen um, sodass sie auf der einen Seite derselben positiv, auf der anderen Seite negativ sind.

In der That finden sich aus (73) und (75) die unsymmetrischen Formeln

$$(88) \quad q = \frac{\alpha \cos(2\varphi - \chi)}{\beta \sin 2\varphi} = - \frac{\beta \cos 2\varphi}{\alpha \sin(2\varphi - \chi)},$$

welche bei Anwendung auf die Stellen

$\xi = 0$ ,  $\eta = \pm \beta$ , bez.  $\alpha = \beta$ ,  $\chi = \mp \frac{1}{2}\pi$  den Wert  $q = \mp 1$  ergeben, wobei das obere Zeichen einer negativen oder rechten, das untere einer positiven oder linken Rotation entspricht.

In Fig. 8 sind neben den gestrichelten Hyperbeln  $= \text{const.}$  die Kreise  $q = \text{const.}$  in ausgezogenen Linien eingetragen. Die Gerade  $\eta = 0$  gehört beiden Systemen an. Bedenkt man, dass beim Uebergang von dieser Geraden zu den unendlich kleinen Kreisen die lineäre Polarisierung sich allmählich in rechts und links *circulare* umwandelt, so erhält man eine deutliche Vorstellung von den gesamten Polarisationsverhältnissen.

Es mag nochmals daran erinnert werden, dass die beiden *Curvensysteme* für *beide* Wellen in gleicher Weise Geltung haben, die eingezeichneten *Pfeile* aber direct nur für die ordinäre Welle (1), bez. für das obere Blatt der Doppelfläche. Für das untere Blatt, welches der extraordinären Welle (2) entspricht, und in welches man durch Ueberschreiten der Geraden  $\xi=0$ ,  $\eta^2 < \beta^2$  gelangt, würden die Pfeile allenthalben gegen die gezeichneten um  $90^\circ$  verdreht einzutragen sein.

Nimmt man hinzu, dass die beiden Blätter für  $\omega^2$ , bez.  $r$ , gleichfalls in der Geraden  $\xi=0$ ,  $\eta^2 < \beta^2$ , diejenigen für  $k$ , bez.  $p$ , aber in den Geraden  $\xi=0$ ,  $\eta^2 > \beta^2$  zusammenhängen, so erkennt man, wie das ganze Verhalten einer Welle beim Passiren der Geraden  $\xi=0$ ,  $\eta^2 < \beta^2$  sich stetig ändert. Insbesondere resultirt bei rhombischen Krystallen leicht der bekannte Satz, dass in der Ebene  $A_1 A_2$  mit constant bleibender Geschwindigkeit auch die Absorption constant bleibt.

7. *Ausgezeichnete Richtungen.* Aus dem Gesagten geht hervor, dass die Richtungen  $\xi=0$ ,  $\eta=\pm\beta$  ausserordentlich merkwürdige und sie vor allen übrigen auszeichnende Eigenschaften besitzen. In ihnen wird sowohl die Geschwindigkeit, als auch die nach p. 379 für die Absorption maassgebende Grösse  $k$  bei beiden Wellen gleich, und die Schwingungen finden in je zwei gleichsinnig umlaufenden Kreisbahnen statt. Man würde daher eine gewisse Berechtigung haben, jene Richtungen als die *optischen Axen* des absorbirenden Krystalles zu bezeichnen. Da indessen gewisse Bedenken vorliegen, diesen Namen den durch die Formeln (12) definirten Richtungen, die oben als Polarisationsachsen bezeichnet sind, trotz ihrer durch die Absorption modificirten Eigenschaften, zu entziehen, so ist es vielleicht besser, die neuen Axen im Hinblick auf die Thatsache, dass sie die Windungspunkte der Flächen für  $\omega^2$  und für  $k$  bestimmen, die *Singularitäts-* oder *Windungsachsen* des absorbirenden Krystalles zu nennen.

Was die Lage der den beiden Polarisationsachsen zuzuordnenden Axenpaare im Krystalle angeht, so ist daran zu erinnern, dass ihre Ebenen in folgender Weise erhalten werden (vgl. Fig. 9). Man lege von jeder Polarisationsaxe nach jeder Absorptionsaxe eine Ebene und halbire die entstehenden Winkel  $J_1, J_2$ . Heissen die Winkel dieser Halbiringsebenen

mit der Ebene  $A_1 A_2$  der Polarisationsachsen (im Sinne der Fig. 9 gerechnet)  $K_1, K_2$ , so sind die Ebenen der Windungsachsen bez. um  $2K_1 - \frac{1}{2}\pi$  und  $2K_2 - \frac{1}{2}\pi$  gegen die Ebene  $A_1 A_2$  der Polarisationsachsen geneigt. Die Winkel  $\vartheta_1, \vartheta_2$  der Windungs- gegen die Polarisationsachsen sind nach p. 379 gegeben durch

$$(89) \quad \vartheta_h = \frac{([b_{22}] - [b_{11}])_h}{(a_1 - a_3) \sin 2\alpha} = \frac{([b_{22}] - [b_{11}])_h}{2\sqrt{(a_1 - a_2)(a_2 - a_3)}},$$

wobei der Index  $h$  an der im Zähler stehenden Klammer darauf hinweist, dass  $([b_{22}] - [b_{11}])$  in der Umgebung der

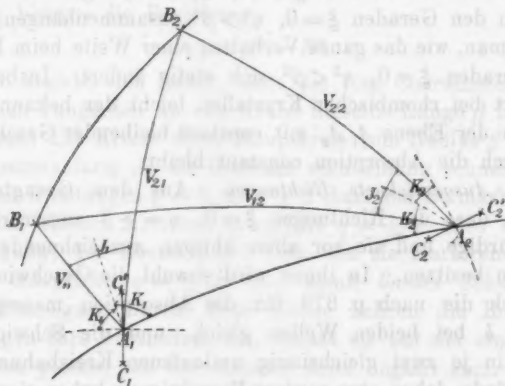


Fig. 9.

beiden Polarisationsachsen *verschiedene* Werte besitzt. In der That folgt aus (18)

$$(90) \quad [b_{22}] - [b_{11}] = (b_1 - b_3) \sin V_1 \sin V_2,$$

unter den  $V_h$  die Winkel der betrachteten Richtungen gegen die Absorptionsachsen verstanden. Wir können daher, indem wir den Winkel zwischen  $A_h$  und  $B_k$  mit  $V_{kh}$  bezeichnen, auch schreiben

$$(91) \quad \vartheta_h = \frac{(b_1 - b_3) \sin V_{1h} \sin V_{2h}}{2\sqrt{(a_1 - a_2)(a_2 - a_3)}}.$$

In der schematischen Fig. 9 sind die Windungsachsen mit den Buchstaben  $C_1, C_1', C_2, C_2'$  versehen.

Die im allgemeinen vorhandene Dissymmetrie in der Lage der vier Windungsachsen mindert sich, wenn der Krystall eine

höhere, als die triklone Symmetrie besitzt, in leicht erkennbarer Weise.

[Von den beiden Windungsaxen eines Paares pflanzt stets die eine positiv, die andere negativ rotirende circulare Schwingungen fort; Analoges gilt von ihrer Umgebung in Bezug auf die dort stattfindenden elliptischen Schwingungen. Ueber die Verteilung der verschiedenen Rotationsrichtungen giebt häufig die Symmetrie unmittelbar Aufschluss. Insbesondere müssen bei rhombischen Krystallen die Octanten zwischen den Symmetrieebenen abwechselnd positive und negative Rotation geben. Auch bei monoklinen Krystallen lassen sich solche Schlüsse ziehen.]<sup>1)</sup>

Da im allgemeinen ( $b_1 - b_3$ ) sehr klein ist gegen die Wurzel im Nenner, so sind die Winkel  $\vartheta_A$  zumeist gleichfalls sehr klein; die Windungsaxen trennen sich für die Beobachtung nicht merklich von den Polarisationsaxen, und ihre optischen Eigenschaften kommen *direct* wenig zur Geltung. Dementsprechend sind die Hyperbeln constanter Lage der Schwingungsellipsen in Fig. 8 von Geraden durch den Punkt  $A_1$  nicht wesentlich verschieden, und die Axenrichtungen bestimmen sich durch nahe dasselbe Gesetz, wie die Richtungen linearer Polarisation bei durchsichtigen Krystallen. Die Kreise in Fig. 8 gehen alle nahezu durch den Punkt  $A_1$ , das Gesetz der Ellipticitäten wird daher einfacher. Auch die Curven constanter Geschwindigkeiten und constanter Absorptionen nehmen specielle Formen an, die von concentrischen Kreisen um den Punkt  $A_1$  und von Geraden durch denselben wenig abweichen. Doch hat man insbesondere bei letzteren Curven zum vollen Verständnis der Vorgänge sich immer des allgemeinen und in Fig. 5 dargestellten Schema zu erinnern. —

Für gewisse im Folgenden auftauchende Fragen wird es sich nützlich erweisen, den Verlauf der Functionen  $p$ ,  $r$  und  $q$  speciell in der Umgebung einer Windungsaxe zu untersuchen. Wir setzen dazu

$$(92) \quad \alpha \cos \chi = \xi, \quad -\alpha \sin \chi = \eta = \beta + \eta', \quad \xi^2 + \eta'^2 = \rho^2$$

und betrachten  $\xi$ ,  $\eta'$  und  $\rho$  als klein neben  $\beta$ . Dann ergibt sich aus (53) und (64) bei Beschränkung auf Glieder erster Ordnung

1) Zusatz beim Abdruck.

$$(93) \quad p^2 = \beta(\varrho - \eta'), \quad r^2 = \beta(\varrho + \eta'),$$

ferner aus (70) und (75)

$$\frac{a_{22} - a_{11}}{2a_{12}} = \frac{\xi \cos 4\varphi - \eta' \sin 4\varphi + i(\beta + \eta')}{\beta + \xi \sin 4\varphi + \eta'(1 + \cos 4\varphi)}.$$

Damit dies rein imaginär und grösser als Eins sei, muss

$$(94) \quad \sin 4\varphi = -\xi/\varrho, \quad \cos 4\varphi = -\eta'/\varrho$$

sein; es folgt dann nach (73)

$$(95) \quad \frac{a_{22} - a_{11}}{2i a_{12}} = (1 + \varrho/\beta) = -q$$

und nach (86)

$$(96) \quad \frac{G}{F} = -(1 \mp \sqrt{2\varrho/\beta}).$$

Nun ist  $k = \gamma \pm p$ ,  $\omega^2 = a_0 \pm r$ ; bezeichnet ausserdem  $\varepsilon$  denjenigen absoluten Wert von  $G/F$ , welcher kleiner als Eins ist und der sonach das Verhältniss der kleinen zur grossen Axe der Schwingungsellipse darstellt, so ergibt sich, falls man  $\eta'/\varrho = \cos \sigma$  setzt,

$$(97) \quad \begin{cases} k = \gamma \pm \sqrt{2\beta\varrho} \sin \frac{1}{2}\sigma, & \omega^2 = a_0 \pm \sqrt{2\beta\varrho} \cos \frac{1}{2}\sigma, \\ \varepsilon = 1 - \sqrt{2\varrho/\beta}. \end{cases}$$

Ordnet man noch das obere und das untere Vorzeichen je einer Welle (1) und (2) zu, so folgt

$$(98) \quad \begin{cases} k_1 - k_2 = 2\sqrt{2\beta\varrho} \sin \frac{1}{2}\sigma, & \omega_1^2 - \omega_2^2 = 2\sqrt{2\beta\varrho} \cos \frac{1}{2}\sigma, \\ 1 - \varepsilon = \sqrt{2\varrho/\beta}; \end{cases}$$

die letzten drei Ausdrücke werden also bei der Annäherung an eine Windungsaxe alle von derselben Ordnung in Bezug auf  $\varrho$  unendlich klein und das Verhältniss der ersten beiden zur dritten wird auch für keinen speciellen Wert von  $\sigma$  unendlich.

8. Allgemeine Formeln für den Durchgang ebener Wellen durch eine zu einer Polarisationsaxe normale Platte. Zum Zweck der Erklärung der Erscheinungen, die eine Platte aus einem pleochroitischen Krystall, normal zu einer Polarisationsaxe geschnitten, beim Hindurchblicken mit oder ohne Polarisationsinstrumente zeigt, betrachten wir in der bekannten Weise die Platte als Stück einer Kugelschale, in deren Centrum sich das Auge des Beobachters befindet und auf die von aussen her Licht normal auffällt. Hier durchsetzen alle Strahlen die

Platte *normal*, welche Abweichung von der Wirklichkeit die Theorie ausserordentlich vereinfacht und die Resultate kaum merklich beeinflusst, so lange es sich um der Polarisationsaxe in der oben eingeführten Weise *benachbarte* Richtungen handelt.

Nach dem Inhalt der vorstehenden allgemeinen Entwicklungen pflanzen sich in jeder Richtung eines pleochroitischen Krystalles zwei *elliptisch* polarisirte Wellen (1) und (2) mit gekreuzter Lage der Schwingungsellipsen fort; über das Gesetz, welches die Axenverhältnisse befolgen, wollen wir aus einem bestimmten Grunde zunächst noch keinerlei Annahmen machen.

Benutzen wir ein  $XY$ -Coordinatensystem, dessen  $X$ -Axe mit der grossen Axe der Schwingungsellipse (1) zusammenfällt, und verstehen unter  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  zwei echte Brüche, so sind die reellen Schwingungscomponenten innerhalb der Platte oder Kugelschale in der Form anzusetzen

$$(99) \quad \begin{cases} u = c_1 e^{-\kappa_1 \zeta_1} \cos T_1 - c_2 \epsilon_2 e^{-\kappa_2 \zeta_2} \sin T_2, \\ v = c_1 \epsilon_1 e^{-\kappa_1 \zeta_1} \sin T_1 + c_2 e^{-\kappa_2 \zeta_2} \cos T_2, \end{cases}$$

wobei

$$(100) \quad T_h = 2\pi(t/\tau - z/\lambda_h) + \delta_h, \quad \zeta_h = \pi z/\tau \omega_h^2$$

ist und die übrigen Bezeichnungen einer Erklärung nicht bedürfen.

Ist das einfallende Licht linear polarisirt nach einer Richtung  $P_0$  (vgl. Fig. 10), welche den (im positiven Drehungssinn gerechneten) Winkel  $\vartheta$  gegen die  $X$ -Axe einschliesst, und mit der Amplitude  $c_0$ , so muss bei Vernachlässigung der Reflexion beim Eintritt in die Platte gelten:

$$(101) \quad \begin{cases} c_0 \cos \vartheta = c_1 (1 - \epsilon_1 \epsilon_2) \cos \delta_1 = \frac{c_2}{\epsilon_1} (1 - \epsilon_1 \epsilon_2) \sin \delta_2, \\ c_0 \sin \vartheta = -\frac{c_1}{\epsilon_2} (1 - \epsilon_1 \epsilon_2) \sin \delta_1 = c_2 (1 - \epsilon_1 \epsilon_2) \cos \delta_2. \end{cases}$$

Hieraus folgt

$$(102) \quad c_1^2 = \frac{c_0^2 (\cos^2 \vartheta + \epsilon_2^2 \sin^2 \vartheta)}{(1 - \epsilon_1 \epsilon_2)^2}, \quad c_2^2 = \frac{c_0^2 (\sin^2 \vartheta + \epsilon_1^2 \cos^2 \vartheta)}{(1 - \epsilon_1 \epsilon_2)^2},$$

und

$$(103) \quad \begin{cases} c_1 c_2 \cos (\delta_2 - \delta_1) = \frac{c_0^2 \sin \vartheta \cos \vartheta}{(1 - \epsilon_1 \epsilon_2)}, \\ c_1 c_2 \sin (\delta_2 - \delta_1) = \frac{c_0^2 (\epsilon_1 \cos^2 \vartheta + \epsilon_2 \sin^2 \vartheta)}{(1 - \epsilon_1 \epsilon_2)^2}. \end{cases}$$

An diesen Formeln fällt auf, dass sie für die Amplituden  $c_1$  und  $c_2$  Ausdrücke liefern, die unendlich werden, wenn  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \pm 1$  ist, — ein Fall, der bei absorbirenden Krystallen in den Windungsaxen eintritt. Die auf Grund der vorstehenden Formeln weiterhin abgeleiteten Ausdrücke für der Beobachtung zugängliche Intensitätswerte nehmen infolge hiervon in den Windungsaxen die Form 0/0 an, lassen sich aber mit Hülfe der Formeln (98) berechnen und erweisen sich als endlich; freilich scheinen sie unter Umständen *unbestimmt*, nämlich von der Richtung abhängig zu werden, in der man die Windungsaxe erreicht. [Die genaue Untersuchung des Vorganges<sup>1)</sup> unter Rücksicht auf die an den Grenzflächen reflectirten Wellen zeigt, dass das Auftreten der unendlichen Teilamplituden nicht eine Folge der gemachten Vernachlässigungen ist, sondern sich auch bei strenger Behandlung ergibt. Dabei findet sich die in dem Krystall fortgepflanzte Gesamtschwingung unter allen Umständen endlich, auch erweist sich die anscheinende Unbestimmtheit auflösbar und das System der strengen Formeln im übrigen qualitativ mit dem oben erhaltenen übereinstimmend. Da aber die strengen Formeln noch viel umständlicher sind, als die unten zu entwickelnden gleichfalls complicirten angenäherten, und da es sich um Beobachtungen von einer solchen Schärfe, dass der Einfluss der Verluste durch Reflexion merklich wäre, gar nicht handelt, so kann unbedenklich mit den Näherungsformeln gerechnet werden.]

Vernachlässigt man den Verlust durch Reflexion auch beim Austritt aus der Platte von der Dicke  $l$  und setzt man eine Beobachtung ohne zweiten Polarisator voraus, so findet sich die wahrzunehmende Intensität proportional mit

$$(104) \quad \left\{ \begin{aligned} c^2 &= c_1^2 e_1^2 (1 + \varepsilon_1^2) + c_2^2 e_2^2 (1 + \varepsilon_2^2) \\ &\quad + 2 c_1 c_2 e_1 e_2 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \sin(A_2 - A_1), \end{aligned} \right. \quad (108)$$

wobei gesetzt ist

$$(105) \quad e^{-\frac{2\pi}{\lambda} \pi l / \tau \omega_h^2} = e_h, \quad 2\pi l / \lambda_h - \delta_h = A_h.$$

1) W. Voigt, Gött. Nachr. von 1902, p. 269. Der oben in eckige Klammern geschlossene Passus ist beim Abdruck wesentlich geändert worden.

Durch Einführung der Ausdrücke (102) und (103) erhält man hieraus

$$(106) \quad \left\{ \begin{aligned} c^2 &= \frac{c_0^2}{(1 - \epsilon_1 \epsilon_2)^2} [e_1^2 (1 + \epsilon_1^2) (\cos^2 \vartheta + \epsilon_2^2 \sin^2 \vartheta) \\ &\quad + e_2^2 (1 + \epsilon_2^2) (\sin^2 \vartheta + \epsilon_1^2 \cos^2 \vartheta) \\ &\quad + 2 \epsilon_1 \epsilon_2 (\epsilon_1 + \epsilon_2) ((1 - \epsilon_1 \epsilon_2) \sin \vartheta \cos \vartheta \sin A \\ &\quad - (\epsilon_1 \cos^2 \vartheta + \epsilon_2 \sin^2 \vartheta) \cos A)] , \end{aligned} \right.$$

wobei

$$(107) \quad A = 2\pi l (1/\lambda_2 - 1/\lambda_1)$$

ist.

Wird dagegen die aus der Platte austretende Welle mit einem Analysator aufgefangen, dessen Polarisationssebene  $P_1$  mit der  $X$ -Axe den Winkel  $\vartheta'$  einschliesst (vgl. Fig. 10), so wird die beobachtbare Intensität proportional mit

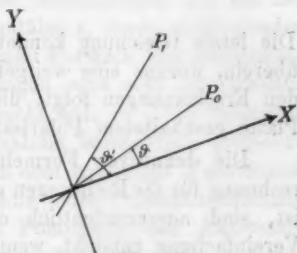


Fig. 10.

$$\begin{aligned} c'^2 &= c_1^2 e_1^2 (\cos^2 \vartheta' + \epsilon_1^2 \sin^2 \vartheta') + c_2^2 e_2^2 (\sin^2 \vartheta' + \epsilon_2^2 \cos^2 \vartheta') \\ &\quad + c_1 c_2 \epsilon_1 \epsilon_2 (1 - \epsilon_1 \epsilon_2) \sin 2\vartheta' \cos (A_2 - A_1) \\ &\quad + 2 c_1 c_2 \epsilon_1 \epsilon_2 (\epsilon_1 \sin^2 \vartheta' + \epsilon_2 \cos^2 \vartheta') \sin (A_2 - A_1), \end{aligned}$$

was bei Rücksicht auf (102) und (103) übergeht in

$$(108) \quad \left\{ \begin{aligned} c'^2 &= \frac{c_0^2}{(1 - \epsilon_1 \epsilon_2)^2} \{ e_1^2 (\cos^2 \vartheta + \epsilon_2^2 \sin^2 \vartheta) (\cos^2 \vartheta' + \epsilon_1^2 \sin^2 \vartheta') \\ &\quad + e_2^2 (\sin^2 \vartheta + \epsilon_1^2 \cos^2 \vartheta) (\sin^2 \vartheta' + \epsilon_2^2 \cos^2 \vartheta') \\ &\quad + [\frac{1}{2} (1 - \epsilon_1 \epsilon_2)^2 \sin 2\vartheta \sin 2\vartheta' \\ &\quad - 2 (\epsilon_1 \cos^2 \vartheta + \epsilon_2 \sin^2 \vartheta) (\epsilon_1 \sin^2 \vartheta' + \epsilon_2 \cos^2 \vartheta')] \epsilon_1 \epsilon_2 \cos A \\ &\quad + [(\epsilon_1 \cos^2 \vartheta + \epsilon_2 \sin^2 \vartheta) \sin 2\vartheta' \\ &\quad + (\epsilon_1 \sin^2 \vartheta + \epsilon_2 \cos^2 \vartheta) \sin 2\vartheta] (1 - \epsilon_1 \epsilon_2) \epsilon_1 \epsilon_2 \sin A \}. \end{aligned} \right.$$

Ist das einfallende Licht natürliches, so folgen die bezüglichen Intensitäten aus (106) und (108) durch den doppelten Mittelwert für alle mögliche Werte  $\vartheta$ , wodurch man erhält

$$(109) \quad \left\{ \begin{aligned} c_n^2 &= \frac{c_0^2}{(1 - \varepsilon_1 \varepsilon_2)^2} [(1 + \varepsilon_1^2)(1 + \varepsilon_2^2)(e_1^2 + e_2^2) \\ &\quad - 2(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^2 e_1 e_2 \cos A], \end{aligned} \right.$$

und

$$(110) \quad \left\{ \begin{aligned} c_n'^2 &= \frac{c_0^2}{(1 - \varepsilon_1 \varepsilon_2)^2} [e_1^2 (1 + \varepsilon_2^2) (\cos^2 \vartheta' + \varepsilon_1^2 \sin^2 \vartheta') \\ &\quad + e_2^2 (1 + \varepsilon_1^2) (\sin^2 \vartheta' + \varepsilon_2^2 \cos^2 \vartheta') \\ &\quad + 2 e_1 e_2 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) ((1 - \varepsilon_1 \varepsilon_2) \sin \vartheta' \cos \vartheta' \sin A \\ &\quad - (\varepsilon_1 \sin^2 \vartheta' + \varepsilon_2 \cos^2 \vartheta') \cos A)]. \end{aligned} \right.$$

Die letzte Gleichung kommt mit (106) in allem Wesentlichen überein, woraus eine weitgehende Uebereinstimmung zwischen den Erscheinungen folgt, die sich bei *vor* und bei *hinter* die Platte geschaltetem Polarisator ergeben.

Die definitiven Formeln (106) bis (110), über deren Berechnung für die Richtungen der Windungsachsen oben gesprochen ist, sind ausserordentlich complicirt. Eine ganz erhebliche Vereinfachung entsteht, wenn man sich rücksichtlich der von den Ellipticitäten  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  abhängigen Glieder auf die erste Ordnung beschränkt.  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  nehmen mit wachsender Entfernung von den Polarisationsachsen sehr schnell ab, und wir werden somit in mässigen Abständen angenähert gültige Formeln erhalten (welche nebenbei von allen oben erwähnten Schwierigkeiten frei sind), falls wir die quadratischen und die höheren Glieder vernachlässigen. Dies soll im allgemeinen weiterhin geschehen; bei einigen speciellen Fragen wird indessen auf die vollständigen Formeln zurückzugreifen sein.

Die angenäherten Formeln lauten folgendermassen:

$$(111) \quad c_n^2 = c_0^2 (e_1^2 + e_2^2),$$

$$(112) \quad \left\{ \begin{aligned} c^2 &= c_0^2 [e_1^2 \cos^2 \vartheta + e_2^2 \sin^2 \vartheta + e_1 e_2 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \sin 2 \vartheta \sin A], \\ c_n'^2 &= c_0^2 [e_1^2 \cos^2 \vartheta' + e_2^2 \sin^2 \vartheta' + e_1 e_2 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \sin 2 \vartheta' \sin A], \end{aligned} \right.$$

$$(113) \quad \left\{ \begin{aligned} c'^2 &= c_0^2 [e_1^2 \cos^2 \vartheta \cos^2 \vartheta' + e_2^2 \sin^2 \vartheta \sin^2 \vartheta' \\ &\quad + \frac{1}{2} e_1 e_2 \sin 2 \vartheta \sin 2 \vartheta' \cos A \\ &\quad + ((\varepsilon_1 \cos^2 \vartheta + \varepsilon_2 \sin^2 \vartheta) \sin 2 \vartheta' \\ &\quad + (\varepsilon_1 \sin^2 \vartheta' + \varepsilon_2 \cos^2 \vartheta') \sin 2 \vartheta) e_1 e_2 \sin A]. \end{aligned} \right.$$

Es sei daran erinnert, dass die Grösse

$$A = 2 \pi l (1/\lambda_2 - 1/\lambda_1),$$

für die in Annäherung

$$A = \pi l (\omega_1^2 - \omega_2^2) / \tau \omega_m^2$$

geschrieben werden kann, wenn  $\omega_m$  einen Mittelwert aus  $\omega_1$  und  $\omega_2$  bezeichnet, nach p. 383 in der Strecke  $\xi=0$ ,  $\eta^2 < \beta^2$  verschwindet und von ihr ausgehend nach allen Seiten hin anwächst.

9. Einfluss der Ellipticität der Schwingungen auf die Erscheinungen. Die von den Ellipticitäten  $\epsilon$  linear abhängenden Glieder spielen in den verschiedenen Formeln und demgemäss bei den verschiedenen Erscheinungen eine sehr verschiedene Rolle. In (111) treten sie gar nicht auf, in (113) verbinden sie sich additiv einem nach Annahme beträchtlich grösseren Glied, das in ähnlicher Weise von dem Argument  $A$  periodisch abhängt; bei der Beobachtung ohne jedes Polarisationsinstrument, sowie bei derjenigen mit Polarisator und Analysator kommt also die Ellipticität der Schwingungen nicht in merklicher Weise zur Geltung.

Dagegen zeigen die angenäherten Formeln (112) ebenso, wie die strengen (106) und (110), die Periodicität der Intensität mit dem Argument  $A$  ausschliesslich in einem mit  $(\epsilon_1 + \epsilon_2)$  proportionalen Glied; die Beobachtung mit Polarisator oder Analysator allein giebt also bei Anwendung convergirenden Lichtes in der Umgebung einer optischen oder Polarisationsaxe nur dann abwechselnd helle und dunkle Ringe, wenn  $(\epsilon_1 + \epsilon_2)$  von Null verschieden ist.

Die Fortpflanzung zweier elliptisch polarisirter Wellen, die für bestimmte Axen zu circularen werden, findet sich in der Natur in zwei verschiedenen Weisen vor; bei den natürlich-activen durchsichtigen Krystallen und bei allen magnetisch-activen Körpern sind die Ellipsen ähnlich bei entgegengesetzter Umlaufsrichtung: hier ist  $\epsilon_1 + \epsilon_2 = 0$ , und die Ringe um die Axen verschwinden; bei absorbirenden Krystallen sind dagegen nach der Theorie gemäss (84) die Ellipsen ähnlich bei gleicher Rotationsrichtung: hier ist  $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon$ , also  $\epsilon_1 + \epsilon_2 = 2\epsilon$ , und es müssen bei geeigneten Werten von  $\epsilon$  Ringe um die Polarisationsaxen sichtbar werden.

Diese Ringe sind nun bei Beobachtungen mit Analysator oder mit Polarisator *allein* in vielen Fällen sehr deutlich und wahrscheinlich schon mehrfach wahrgenommen worden; *ihr Auftreten ist nach dem Gesagten ein ganz directer Beweis für die Existenz der von der Theorie geforderten gleichsinnig rotirenden elliptischen Wellen und demgemäss theoretisch wichtig.*

Die hin und wieder *ohne irgend einen Polarisator* beobachteten Ringe werden durch die angenäherte Formel (111) nicht erklärt, sie beruhen also entweder auf einer teilweisen Polarisation der Lichtquelle (z. B. des Himmelslichtes) oder sind eine Erscheinung höherer Ordnung. *In der That liefert die strenge Formel (109) für den hier vorliegenden Fall nicht verschwindender ( $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$ ) ein mit  $\Delta$  periodisches Glied von demselben Charakter, wie es die Gleichungen (112) enthalten.* —

Dass die vorstehend (wohl zum ersten Male) gegebene Erklärung der idiophanen Ringe der Wahrheit entspricht, ergibt sich sehr überzeugend aus dem Verlauf der Erscheinung bei geänderten Umständen.

Aus der ersten Formel (112) folgt für  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$

$$(114) \quad c^2 = c_0^2 [e_1^2 \cos^2 \vartheta + e_2^2 \sin^2 \vartheta + 2 \varepsilon e_1 e_2 \sin 2 \vartheta \sin \Delta];$$

die Ringe sind also am intensivsten, wenn  $\varepsilon \sin 2 \vartheta$  am grössten, sie sind unmerklich, wenn  $\varepsilon \sin 2 \vartheta$  gleich Null ist.

$\vartheta$  ist der Winkel der einfallenden Polarisationsrichtung mit der  $X$ -Axe, die wir in die *grosse* Axe der Welle (1) gelegt haben und die mit der Wellennormalen ihre Lage ändert. Das Gesetz dieser Lagenänderung ist oben ausführlich discutirt und in Fig. 8 durch das System punktirter Hyperbeln dargestellt worden. Nach der Bemerkung am Schluss von § 6 unterscheiden sich diese Hyperbeln in den hier beobachteten Bereichen nicht merklich von geraden Linien durch die Spur  $A_1$  der Polarisationsaxe, und die grosse Ellipsenaxe für die ordinäre Welle (1) fällt merklich in die Richtung  $P$ , die den Winkel  $I$  zwischen  $\alpha$  und der Richtung  $A_2 \rightarrow A_1$  halbt. Es gilt somit, wenn man den Winkel zwischen  $A_1 \rightarrow A_2$  und der einfallenden Polarisationssebene  $P_0$  mit  $H$  bezeichnet,

$$(115) \quad 2 \vartheta = 2 H - I,$$

während nach der Construction auf p. 380 gilt

$$(116) \quad I = 2 K - \chi,$$

unter  $K$  den Winkel verstanden, den die Richtung  $Q$ , d. h. die Richtung der linearen Polarisation der (ordinären) Welle (1) in der Polarisationsaxe  $A_1$  mit  $A_1 \rightarrow A_2$  einschliesst. Es mag daran erinnert werden, dass die beiden linear und normal zu einander polarisirten Wellen, die sich parallel einer Polari-

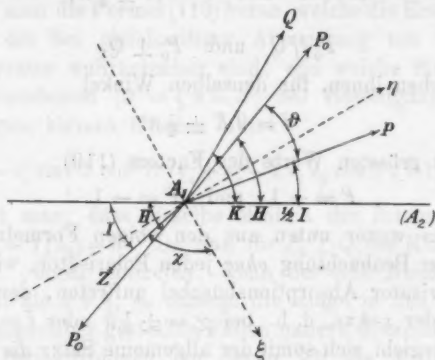


Fig. 11.

sationsaxe fortpflanzen, im allgemeinen verschieden stark absorbiert werden, und dass daher die Lage der einfallenden Polarisationssebene  $P_0$  parallel oder normal zu  $Q$  für die Beobachtung durch die grösste und die kleinste Intensität des Lichtes in der Axenrichtung charakterisirt ist.

Was den Verlauf von  $\epsilon$  angeht, so folgt aus (82) für gegen  $\alpha$  kleines  $\beta$  in zweiter Annäherung

$$(117) \quad \frac{1}{q} = + \frac{\beta \sin \chi}{\alpha}$$

und aus (86) ergibt sich in gleicher Genauigkeit

$$(118) \quad \epsilon = + \frac{\beta}{2\alpha} \sin \chi.$$

Hiernach hat das mit  $\epsilon$  proportionale Glied in (114) den Factor

(119)  $F = \sin \chi \sin (2(H - K) + \chi) = \sin (2K - I) \sin (2H - I)$ ,  
welcher seine absolut grössten Werte  $-\sin^2(K - H)$  und  $+\cos^2(K - H)$  für  $K + H - I = 0$  und  $= \pm \frac{1}{2}\pi$  besitzt, dagegen für  $2K - I$  oder  $2H - I = 0$  oder  $= \pi$  verschwindet. Die Maximalwerte werden selbst wieder am grössten, wenn

$K - H$  entweder 0 und  $\pi$  oder  $\pm \frac{1}{2}\pi$  wird; hier fallen dann auch die genannten Nullstellen zusammen und die Erscheinung wird am deutlichsten.

Beschränken wir uns demgemäss auf diese Fälle, d. h. auf

$$K = H \quad \text{und} \quad K = H \pm \frac{1}{2}\pi,$$

oder

$$P_0 // Q \quad \text{und} \quad P_0 \perp Q,$$

so entsprechen ihnen, für denselben Winkel

$$I = 2K \pm \frac{1}{2}\pi$$

die absolut grössten Werte des Factors (119)

$$F = +1 \quad \text{und} \quad F = -1.$$

Wir werden weiter unten aus den obigen Formeln ableiten, dass bei der Beobachtung *ohne* jeden Polarisator, wie mit nur *einem* Polarisator Absorptionsbüschel auftreten, deren grösste Tiefe auf der  $\eta$ -Axe, d. h. bei  $\chi = \pm \frac{1}{2}\pi$  oder  $I = 2K \pm \frac{1}{2}\pi$  liegt. Es ergibt sich somit der allgemeine Satz: *die idiophanen Ringe sind am deutlichsten, wenn die einfallende Polarisations-ebene einer der beiden in der Polarisationsaxe stattfindenden Polarisationsrichtungen parallel ist, und treten dann in den Absorptionsbüscheln auf, fehlen aber in der dazu normalen Richtung.*

Was die Gestalt und Lage der Interferenzringe angeht, so finden sich die hellen und die dunklen Zonen dort, wo

$$\varepsilon \sin 2\vartheta \sin 2\pi l(1/\lambda_2 - 1/\lambda_1)$$

seinen grössten oder kleinsten Wert annimmt. Für den letzten Factor werden die Maxima und Minima bestimmt durch

$$(120) \quad l(1/\lambda_2 - 1/\lambda_1) = \frac{l(\omega_1^2 - \omega_2^2)}{2\pi\omega_m^2} = \frac{4h+1}{4} \quad \text{oder} \quad = \frac{4h-1}{4},$$

wobei unter  $\omega_m$  eine mittlere Geschwindigkeit, unter  $h$  eine ganze Zahl verstanden ist. Durch diese Formeln sind die confocalen Ellipsen  $r = \text{const.}$  gegeben, die in allen bekannten Fällen von Kreisen nur sehr wenig abweichen. Indessen werden die Intensitätscurven gegenüber der Bedingung (120) etwas nach der Polarisationsaxe hin gerückt sein, weil der Factor  $\varepsilon$  mit wachsendem Abstand von der Polarisationsaxe nach (118) schnell abnimmt. Da der Factor  $\varepsilon \sin 2\vartheta$  in den oben betrachteten speciellen Fällen  $P_0 // Q$  und  $P_0 \perp Q$  entgegengesetztes

Vorzeichen hat, so sind in denselben die Maxima und die Minima ausgetauscht.

Die strengen Formeln geben die Ringe infolge der Ellipticität etwas deformirt; doch mag auf diesen Punkt hier nicht weiter eingegangen werden.

Zieht man die Formel (113) heran, welche die Erscheinungen darstellt, die bei gleichzeitiger Anwendung von Polarisator und Analysator wahrnehmbar sind, und welche für gekreuzte Polarisations Ebenen ( $\vartheta' = \frac{1}{2}\pi - \vartheta$ ) bei Beseitigung des in  $\epsilon$  multiplicirten kleinen Gliedes lautet

$$(121) \quad c'^2 = c_0^2 \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta (e_1^2 + e_2^2 - 2 e_1 e_2 \cos 2\pi l(1/\lambda_2 - 1/\lambda_1)),$$

so erkennt man, dass dieselbe Minima der Intensität ergibt für  $l(1/\lambda_2 - 1/\lambda_1) = h$ . Da nun für  $P_0 \perp Q$  die Minima von  $c^2$  nach dem obigen eintreten, wenn derselbe Ausdruck etwas kleiner ist, als  $h + \frac{1}{2}$ , so müssen die Ringe in den beiden hier einander gegenüber gestellten Fällen nahezu übereinstimmen. —

Die Beobachtungen, zu denen ich die Mittel der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften verdanke, haben alle diese Resultate und somit auch die Richtigkeit der hier gegebenen Erklärung der idiophanen Ringe bestätigt. Die schönen Platten von Andalusit, Epidot und Axinit, die mir das optische Institut Dr. W. Steeg und Reuter geliefert hat, zeigen bei alleiniger Anwendung von Polarisator oder Analysator sämtlich die Ringe sehr deutlich; ganz besonders, wenn der sie durchziehende, weiter unten zu besprechende Streifen *dunkel* ist. Beim Hindurchblicken ohne irgend einen Polarisator fallen die Ringe gelegentlich immer noch recht auf, wenn die Lichtquelle der helle Himmel ist; kaum merklich sind sie, wie nach p. 400 zu erwarten, wenn eine vollkommen unpolarisirte Lichtquelle benutzt wird.

10. *Einfluss der Absorption auf die Erscheinungen.* Was die Rolle der Absorption bei den beobachtbaren Vorgängen angeht, so wird die Discussion am bequemsten, wenn man, was sich in Wirklichkeit durch angemessene Dicke  $l$  der Platte stets erreichen lässt, die Exponenten von  $e_1$  und  $e_2$  als kleine Größen ansehen darf. Man kann dann setzen

$$(122) \quad e_k^2 = e^{-2k_k L_k} = 1 - 2k_k L_k + 2k_k^2 L_k^2 \mp \dots,$$

wobei in der Nähe der Polarisationsaxe  $L_1$  und  $L_2$  nur sehr wenig verschieden sind und mit  $L = \pi l / \tau \omega_a^2$  vertauscht werden dürfen.

Ferner ist nach (50)

$$(123) \quad k_1 = \gamma + p, \quad k_2 = \gamma - p,$$

und  $p$  darin durch (53) gegeben; wir bemerken uns, dass  $p \geq 0$  zu rechnen ist, je nachdem  $\xi \geq 0$  ist.

Die angenäherte Formel (111) nimmt hiernach die Gestalt an

$$(124) \quad c^2 = 2 c_0^2 (1 - 2 L [\gamma - L(\gamma^2 + p^2)]) = 2 c_0^2 (II + 2 L^2 p^2),$$

wobei  $II$  im Umkreis einer Polarisationsaxe merklich constant ist.

Hieraus würde folgen, dass die ohne irgend eine polarisierende Vorrichtung durch eine zu  $A_1$  nahe normale Platte beobachtbare Intensität auf den Hyperbeln von der Gleichung (57) constant ist und ihr Minimum auf den Geraden  $\xi = 0$ ,  $\eta^2 > \beta$  besitzt, wo  $p$  verschwindet. Dass die Axe der hierdurch bestimmten, von Brewster 1818 entdeckten Absorptionsbüschel keineswegs, wie man ehemals annahm, stets normal zu der Ebene der Polarisationsachsen steht, habe ich schon früher hervorgehoben.<sup>1)</sup>

Bei grosser Annäherung an die Polarisationsaxe kommen die in (111) vernachlässigten Glieder zur Geltung, und ist demgemäss auf die strenge Formel (109) zurückzugreifen. Wie schon benutzt, ist  $A$  in der Geraden  $\xi = 0$ ,  $\eta^2 < \beta^2$  gleich Null und nimmt mit wachsendem Abstand zu. Daraus folgt, dass die Intensität innerhalb des Bereiches  $0 < A < 2\pi$  durch Formel (109) nicht unbeträchtlich grösser gegeben wird, als durch (111), und dass demgemäss die Absorptionsbüschel in der Nähe der Polarisationsaxe weniger intensiv sind und durch ein breiteres Lichtband geschieden werden, als nach der angenäherten Formel (111) stattfinden würde. Bei einiger Aufmerksamkeit kann man dies bei der Beobachtung in der That erkennen. Zugleich nimmt man meist in den Büscheln zwei den inneren Rändern nahe dunklere Stellen wahr: die ersten Minima der Interferenzringe, über die p. 400 gesprochen ist

1) W. Voigt, Gött. Nachr. p. 17. 1896; Wied. Ann. 60. p. 560. 1897.

und die als von  $\epsilon^2$  abhängig nur in grosser Nähe der optischen Axe sichtbar sind.

In grösserer Entfernung von der Polarisationsaxe dürfen bei nicht zu schwacher Doppelbrechung in (122)  $L_1$  und  $L_2$  nicht einander gleichgesetzt werden. Daraus resultiren andere Abweichungen von der Gleichung (124), auf die, als unbedeutender, hier nicht eingegangen werden soll. —

Die erste Formel (112) gewinnt unter den in (122) ausgedrückten Voraussetzungen die Gestalt

$$(125) \quad \left\{ \begin{aligned} c^2 = c_0^2 & \left[ (1 - 2L(\gamma - L(\gamma^2 + p^2)) - 2Lp(1 - 2L\gamma) \cos 2\vartheta \right. \\ & \left. + 2\epsilon(1 - 2L\gamma(1 - L\gamma)) \sin A \right]. \end{aligned} \right.$$

Sie zerfällt in drei Glieder, von denen das erste die soeben besprochenen Absorptionsbüschel, das dritte die oben behandelten Ringe ergibt. *Neues* spricht das zweite Glied aus, das, als in Bezug auf  $p$  linear, sehr wesentlich ist. Da nach (115) in mässigen Abständen von der Polarisationsaxe  $2\vartheta = 2H - I$  ist, so gilt für das betreffende Glied

$$(126) \quad -2\epsilon^2 Lp(1 - 2L\gamma) \cos 2\vartheta = -pR \cos(2H - I),$$

unter  $R$  eine in dem betrachteten Bereich constante positive Grösse verstanden.

$p$  besitzt seinen absolut grössten Wert  $\beta$  in der  $\xi$ -Axe, d. h. für  $I = 2K$  und  $I = 2K + \pi$ ,  $\cos(2H - I)$  dagegen in den Geraden  $I = 2H$  und  $I = 2H + \pi$ . Grösste Helligkeit oder grösste Dunkelheit wird eintreten, wenn für beide Factoren gleichzeitig Maxima stattfinden, d. h. wenn  $2H$  entweder gleich  $2K$  oder gleich  $2K \pm \pi$  ist. Wir wollen diese Fälle allein betrachten.

Ist  $H = K$ , d. h. ist die einfallende Polarisationsrichtung der festen Richtung  $Q$  parallel, so nimmt  $p \cos(2H - I)$  auf der  $\xi$ -Axe allenthalben den Wert  $+\beta$ , dazu normal den Wert Null an. Hier wird also das Ringsystem, dass man bei Beobachtung mit nur einem Polarisator wahrnimmt, von einem dunkeln Streifen durchzogen sein, der der  $\xi$ -Axe parallel liegt.

Ist dagegen  $H = K \pm \frac{1}{2}\pi$ , d. h. ist die einfallende Polarisationsrichtung zu der festen Richtung  $Q$  normal, so nimmt  $p \cos(2H - I)$  auf der  $\xi$ -Axe den Wert  $-\beta$ , dazu normal den

Wert Null an. Hier wird das Ringsystem von einem *hellen* Streifen durchzogen sein.

*Beide Streifen gehen durch die Polarisationsaxe  $A_1$ , d. h. das Centrum des Ringsystems hindurch.* Denn obwohl im allgemeinen die Beziehung  $2\vartheta = 2H - I$  in der Nähe von  $A_1$  ihre Gültigkeit verliert, so behält sie dieselbe nach p. 390 doch auf der  $\xi$ -Axe bis an den Punkt  $A_1$  hin. Die obigen Ueberlegungen gelten somit für alle Stellen dieser Axe. —

Die vorstehend besprochenen und leicht beobachtbaren Erscheinungen besitzen bei den verschiedenen Krystallen bemerkenswert verschiedenen Charakter, gemäss der Lage der Fundamentalrichtung  $Q$  gegen die Ebene der Polarisationsaxen  $A_1 A_2$ .

Es ist hier der Ort, näher auf *die verschiedenen Typen zweiaxiger pleochroitischer Krystalle* einzugehen, auf die bereits p. 371 kurz hingewiesen worden ist.

Bei *rhombischen* Krystallen können die Tensoren  $b_h$  auf *sechs* verschiedene Weisen den Tensoren  $a_h$  parallel werden, wodurch sich *acht* verschiedene Möglichkeiten der Lage der Absorptionsaxen und (da die Richtungen  $K = +\frac{1}{2}\pi$  und  $-\frac{1}{2}\pi$ , sowie  $K = 0$  und  $=\pi$  hier einander gleichwertig sind) *zwei* der Lage von  $Q$  ergeben.

Fällt  $b_1, b_2, b_3$  in  $a_1, a_2, a_3$ , so liegen die  $B_h$  in der Ebene von  $a_1 a_3$ . Schliessen die  $B_h$  die  $A_h$  ein (wobei das p. 370 über die positiven Seiten der  $A_h$  und  $B_h$  Gesagte zu beachten ist), so ist in der Nähe von  $A_1$  die Richtung  $Q$  normal zu  $A_1 A_2$ , also der Winkel  $K = \frac{1}{2}\pi$ ; liegen die  $B_h$  zwischen den  $A_h$ , so ist  $K = 0$ .

Fällt  $b_3, b_2, b_1$  in  $a_1, a_2, a_3$ , so liegen die  $B_h$  gleichfalls in der Ebene  $a_1 a_3$  und in der Nähe von  $A_1$  ist  $K = \frac{1}{2}\pi$ , wenn  $A_1$  zwischen den  $B_h$  liegt,  $K = 0$ , wenn ausserhalb.

Fällt  $b_2, b_1, b_3$  oder  $b_2, b_3, b_1$  in  $a_1, a_2, a_3$ , so liegen die Axen  $B_h$  in der Ebene  $a_2 a_3$ ; im ersten Falle ist  $K = 0$ , im letzten  $= \frac{1}{2}\pi$ .

Fällt endlich  $b_1, b_3, b_2$  oder  $b_3, b_1, b_2$  in  $a_1, a_2, a_3$ , so liegen die  $B_h$  in der Ebene  $a_1 a_3$ ; im ersten Falle ist  $K = \frac{1}{2}\pi$ , im letzten  $K = 0$ .

Es sind also vier Möglichkeiten für den Wert  $K = 0$  und vier für den Wert  $K = \frac{1}{2}\pi$  vorhanden. Die beiden hierdurch

gekennzeichneten Typen lassen sich dadurch leicht unterscheiden, dass die Welle, welche, parallel einer Polarisationsaxe fortschreitend, in der Ebene  $A_1 A_2$  polarisirt ist, bei dem ersten stärker, bei dem letzten schwächer absorbirt wird, als die normal zu  $A_1 A_2$  polarisirte. *Andalusit*, für den  $b_3, b_2, b_1$  in  $a_1, a_2, a_3$  und  $A_1$  zwischen die  $B_h$  fällt, gehört zu dem letzteren Typus; man erhält daher den dunkeln Streifen in der Ebene  $A_1 A_2$  liegend dann, wenn die einfallende Polarisationsebene normal zu  $A_1 A_2$  steht.

Bei *monoklinen* Krystallen sind neun Arten des Zusammenfallens eines der  $b_1, b_2, b_3$  mit einem der  $a_1, a_2, a_3$  möglich.

Ist  $a_1$  die allgemeine physikalische Symmetrieaxe, so kann damit sowohl  $b_1$ , als  $b_2$ , als  $b_3$  zusammenfallen. In allen diesen Fällen kann  $K$  ganz beliebige Werte haben.

Ist  $a_2$  die Symmetrieaxe und fällt  $b_1$  oder  $b_2$  oder  $b_3$  hinein, so ist im ersten und im letzten Falle  $K=0$  und  $\pm \frac{1}{2}\pi$ , im zweiten  $=0$  oder  $=\pm \frac{1}{2}\pi$ , je nachdem  $A_1$  ausserhalb oder zwischen den  $B_h$  liegt.

Ist endlich  $a_3$  die Symmetrieaxe und fällt mit ihr  $b_1$  oder  $b_2$  oder  $b_3$  zusammen, so können alle möglichen Werte  $K$  vorkommen.

Bei Krystallen des *monoklinen* Systems kommen also zwar einzelne Fälle vor, in denen die Grösse des Winkels  $K$  schon aus Symmetrierücksichten sich zu 0 oder  $\pm \frac{1}{2}\pi$  bestimmt, im allgemeinen hängt er aber von den dem Krystall individuellen Winkelwerten zwischen den  $a_h$  und den  $b_h$  ab.

Bei *Epidot* ist bekanntlich  $K=0$ , d. h. in der Polarisationsaxe ist die parallel  $A_1 A_2$  polarisirte Componente die stärker absorbirte. Demgemäss erhält man den dunkeln parallel  $A_1 A_2$  liegenden Streifen dann, wenn die einfallende Polarisationsebene zu  $A_1 A_2$  parallel liegt.

Bei *triklinen* Krystallen ist von vornherein keinerlei Gesetzmässigkeit in der relativen Lage von  $a_1, a_2, a_3$  und  $b_1, b_2, b_3$  vorhanden; die Richtung  $Q$  weicht irgendwie aus der Ebene  $A_1 A_2$  ab und demgemäss auch der oben besprochene, die Ringe durchschneidende dunkle Streifen. Das in meinem Besitz befindliche *Axinit*präparat zeigt diese Abweichungen ausserordentlich deutlich und beweist auch durch die unsymmetrischen farbigen Säume der mit blossen Auge wahrnehmbaren Absorptionsbüschel die niedrige Symmetrie des *triklinen* Krystalles. —

11. *Die hellen Axenbilder zwischen gekreuzten Polarisatoren.* Die Formel (108), die sich auf die mit Polarisator und Analysator wahrnehmbaren Erscheinungen bezieht, enthält, wie die Ellipticität, so auch die Absorption der Schwingungen in minder wesentlichen Gliedern, wie die von uns bereits discutirten Formeln (106), (109) und (110); daher führt auch ihre Discussion zu nur wenigen Ergänzungen der früher auf angenähertem Wege gewonnenen Resultate. Nur ein Punkt mag kurz berührt werden: das Verhalten der unmittelbaren Umgebung einer Polarisationsaxe.

$A$  ist auf der Geraden  $\xi = 0$ ,  $\eta^2 < \beta^2$  nach p. 383 gleich Null, in der Nähe derselben jedenfalls sehr klein, und dort gilt somit streng, bez. angenähert, wegen  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$

$$(127) \left\{ \begin{aligned} c'^2 &= \frac{e_0^2}{(1-\varepsilon^2)^2} \{ e_1^2 (\cos^2 \vartheta + \varepsilon^2 \sin^2 \vartheta) (\cos^2 \vartheta' + \varepsilon^2 \sin^2 \vartheta') \\ &\quad + e_2^2 (\sin^2 \vartheta + \varepsilon^2 \cos^2 \vartheta) (\sin^2 \vartheta' + \varepsilon^2 \cos^2 \vartheta') \\ &\quad + \frac{1}{2} e_1 e_2 [(1-\varepsilon^2)^2 \sin 2\vartheta \sin 2\vartheta' - 4\varepsilon^2] \}. \end{aligned} \right.$$

Bei gekreuzten Polarisatoren ist  $\vartheta - \vartheta' = \frac{1}{2}\pi$  und demgemäss

$$(128) \left\{ \begin{aligned} c'^2 &= \frac{e_0^2}{(1-\varepsilon^2)^2} [ (e_1^2 + e_2^2) (\cos^2 \vartheta + \varepsilon^2 \sin^2 \vartheta) (\sin^2 \vartheta + \varepsilon^2 \cos^2 \vartheta) \\ &\quad - \frac{1}{2} e_1 e_2 ((1-\varepsilon^2)^2 \sin^2 2\vartheta + 4\varepsilon^2) ]. \end{aligned} \right.$$

Auf der Geraden  $\xi = 0$ ,  $\eta^2 < \beta^2$  ist nach p. 390 die Lage von  $P$  constant, und zwar, da die Gerade die Grenzlinie der beiden Wellen (1) und (2) bildet, um  $\frac{1}{2}\pi$  unbestimmt, nämlich auf der einen Seite um  $\frac{1}{2}\pi$  gegen die Lage auf der anderen Seite gedreht; ebenso ist  $e_h$  zweideutig, nämlich diesseits und jenseits  $e_1$  und  $e_2$  vertauscht, während  $\varepsilon$  eindeutig ist. Der Wert von  $c'^2$  ist demgemäss, wie man leicht sieht, *eindeutig*.

Man gelangt zu einem einfacheren Ausdruck, wenn man so weit von den Windungsaxen entfernt bleibt, dass man die Glieder von der Ordnung von  $\varepsilon^2$ , das in der Mitte zwischen ihnen verschwindet, vernachlässigen kann. Dann resultirt

$$(129) \quad c'^2 = \frac{1}{4} c_0^2 (e_1 - e_2)^2 \sin^2 2\vartheta,$$

und dies zeigt, dass die Intensität in der Richtung einer Polarisationsaxe auch bei gekreuzten Polarisatoren im allgemeinen nicht verschwindet, sowie der Krystall pleochroitisch,

d. h.  $e_1$  von  $e_2$  verschieden ist. Ausgenommen ist nur der Fall, dass die einfallende Polarisationsebene  $P_0$  parallel oder normal zu einem der der Polarisationsaxe entsprechenden  $P$  liegt, d. h.  $\vartheta = 0$  oder  $\pm \frac{1}{2}\pi$  ist.

Handelt es sich speciell um einen Krystall, bei dem die Ebene der Windungsaxen  $C_\lambda C'_\lambda$  normal steht zur Ebene der Polarisationsaxen  $A_1 A_2$  (worüber p. 406 u. f. gesprochen), so schliesst  $P$  für alle Punkte zwischen den Windungsaxen die Winkel 0 oder  $\pm \frac{1}{2}\pi$  mit  $A_1 A_2$  ein, und man kann in (128) bez. (129) für  $\vartheta$  unmittelbar den Winkel von  $P_0$  gegen  $A_1 A_2$  einsetzen, d. h. in der sogenannten *Diagonallage* ( $\delta$ )  $\pm \frac{1}{2}\pi$ , in der sogenannten *Normallage* ( $\nu$ ) 0 oder  $\pm \frac{1}{2}\pi$ .

Hier giebt (128) bez.

$$(130) \quad \begin{cases} c_{\delta}^{\prime 2} = \frac{e_0^2}{4(1-\epsilon^2)^2} (1 + \epsilon^2)^2 (e_1 - e_2)^2, \\ c_{\nu}^{\prime 2} = \frac{e_0^2 \epsilon^2}{(1-\epsilon^2)^2} (e_1 - e_2)^2, \end{cases}$$

und (129) einfacher

$$(131) \quad c_{\delta}^{\prime 2} = \frac{1}{4} c_0^2 (e_1 - e_2)^2, \quad c_{\nu}^{\prime 2} = 0.$$

Bei diesen Krystallen erleiden also die dunkeln Hyperbeln, die in der Diagonallage zwischen gekreuzten Nicols auftreten, *stets*, bei denjenigen der anderen Gruppen wenigstens *zumeist*, infolge des Pleochroismus Unterbrechungen.

Auf die hellen Axenbilder, welche selbst bei nur sehr wenig pleochroitischen Krystallen auftreten und somit ein empfindliches Merkmal des Pleochroismus darstellen, habe ich schon in meiner ersten Publication über diesen Gegenstand aufmerksam gemacht. Im Vorstehenden ist die Erscheinung etwas weitergehend aufgeklärt.

12. *Gesetze für die Umgebung einer Absorptionsaxe.* Bei der vollständigen Symmetrie der fundamentalen Gleichungen (35) in Bezug auf die beiden Gattungen von Tensorcomponenten  $a_{hk}$  und  $b_{hk}$  einerseits und die Variablen  $\omega^2$  und  $k = 2\omega^2 x$  andererseits ist es von vornherein klar, dass die im Vorstehenden für die Umgebung einer Polarisationsaxe durchgeführten Rechnungen sich fast ohne Aenderungen sogleich auf die Umgebung einer Absorptionsaxe übertragen lassen. Wir wollen zum Schluss noch kurz untersuchen, ob die sich dabei ergebenden Resultate

bestimmte, bisher noch nicht aufgefundene Erscheinungen in der Umgebung der Absorptionsaxen signalisiren.

Dass die Verhältnisse hier aber trotz der analytischen Symmetrie der Formeln physikalisch doch sehr abweichend liegen, ergibt sich schon aus der verschiedenen physikalischen Bedeutung der beiden symmetrisch auftretenden Variablen  $\omega^2$  und  $k = 2\omega^2\kappa$ . Auch ist daran zu erinnern, dass bei dem zu machenden Uebergang  $k$  für sich allein schon seine Bedeutung einigermaassen ändert, da es zwar in der Nähe einer Polarisationsaxe (wegen der dort nur unmerklich verschiedenen Geschwindigkeiten der beiden Wellen), nicht aber in anderen Bereichen ein directes Maass der Absorption ergibt.

Für Richtungen, die so nahe an der Absorptionsaxe  $B_1$  liegen, dass  $V_1$  neben Eins vernachlässigt und  $V_2$  mit  $2s - v$  vertauscht werden darf (unter  $v$  eine Grösse von der Ordnung von  $V_1$  verstanden), liefern die Formeln (18) analog zu (43)

$$(132) \quad \begin{cases} [b_{22}] = b_2 + \frac{1}{2}(b_1 - b_3)(V_1 - v) \sin 2s, \\ [b_{11}] = b_2 - \frac{1}{2}(b_1 - b_3)(V_1 + v) \sin 2s, \end{cases}$$

was wir abkürzen in

$$(133) \quad [b_{22}] = b_0 + bV_1, \quad [b_{11}] = b_0 - bV_1, \quad \text{wobei } b_0 = b_2 - bv.$$

Dabei ist  $b$  nach (10) stets positiv.

Legt man nun die  $X$ -Axe in die Ebene  $ZQ$  (vgl. p. 372), so wird  $[b_{12}] = 0$ , und die erste Gleichung (35) nimmt bei Berücksichtigung von (19) die Form an

$$(134) \quad (b_0 - k)^2 = ((a_{11}) - \omega^2)((a_{22}) - \omega^2) + b^2 V_1^2 = r'^2,$$

wobei  $r'$  eine neue Bezeichnung ist; es wird also

$$(135) \quad k = b_0 \pm r'.$$

Setzt man diesen Wert in die zweite Gleichung (35) ein, so ergibt dieselbe

$$(136) \quad \begin{cases} (\pm r' + bV_1)((a_{11}) \sin^2 \psi + (a_{22}) \cos^2 \psi - \omega^2) \\ + (\pm r' - bV_1)((a_{11}) \cos^2 \psi + (a_{22}) \sin^2 \psi - \omega^2) = 0, \end{cases}$$

was genau (48) entspricht.

Setzt man also

$$(137) \quad \omega^2 = \frac{1}{2}((a_{11}) + (a_{22})) + p' = \gamma' + p'$$

und führt die Abkürzungen

$$(138) \quad bV_1 = \alpha', \quad \frac{1}{2}((a_{22}) - (a_{11})) = \beta', \quad 2\psi = \chi'$$

ein, so erhält man entsprechend zu (52) und (53)

$$(139) \quad p'^4 + p'^2(\alpha'^2 - \beta'^2) = \alpha'^2\beta'^2\cos^2\chi',$$

also

$$(140) \quad p'^2 = \frac{1}{2}[\beta'^2 - \alpha'^2 + \sqrt{(\beta'^2 - \alpha'^2)^2 + 4\alpha'^2\beta'^2\cos^2\chi'}].$$

Es ergibt sich sonach bei der Construction auf einer Kugel vom Radius  $b$  für  $p'$  dasselbe Gesetz, wie oben für  $p$ . Man hat die jetzt innerhalb des betrachteten Bereiches feste Richtung  $P$  zu construiren, die p. 372 definirt ist; heisst  $K'$  ihr Winkel mit der Geraden  $B_1 \rightarrow B_2$ , und schliesst die  $\xi'$ -Axe eines  $\xi'\eta'$ -Systems mit  $B_2 \rightarrow B_1$  den Winkel  $2K'$  ein, so ist  $p'$  und somit  $\omega_1^2 - \omega_2^2$  constant auf einem System von confocalen Hyperbeln mit den Brennpunkten  $\xi' = 0$ ,  $\eta' = \pm\beta'$ .

Führt man weiter in den Ausdruck (134) für  $r'^2$  den Wert (137) für  $\omega^2$  ein, so ergibt sich

$$(141) \quad r'^2 = p'^2 + \alpha'^2 - \beta'^2,$$

als nach (135) und (140)

$$(142) \quad \begin{cases} k = b_0 \pm \sqrt{p'^2 + \alpha'^2 - \beta'^2}, \\ = b_0 \pm \sqrt{\frac{1}{2}[(\beta'^2 - \alpha'^2)^2 + 4\alpha'^2\beta'^2\cos^2\chi'] + \alpha'^2 - \beta'^2}. \end{cases}$$

$r'$  ist constant auf confocalen Ellipsen mit den Brennpunkten  $\xi' = 0$ ,  $\eta' = \pm\beta'$ . Diese Punkte stellen für die beiden zweiwertigen Functionen  $\omega^2$  und  $k$  die Windungspunkte dar, die Gerade  $\xi' = 0$ ,  $\eta'^2 < \beta'^2$  ist für  $k$ , die Gerade  $\xi' = 0$ ,  $\eta'^2 > \beta'^2$  für  $\omega^2$  der Verzweigungsschnitt.

Soweit geht alles dem Früheren vollständig parallel. Ein ganz wesentlicher Unterschied wird aber dadurch bedingt, dass, während bei den bekannten Krystallen  $\beta/a$  eine so kleine Grösse ist, dass die Windungspunkte  $\xi = 0$ ,  $\eta = \pm\beta$  auf der Kugel vom Radius  $a$  sich zumeist kaum von der Polarisationsaxe sondern,  $\beta'/b$  umgekehrt in Wirklichkeit so gross ist, dass die Windungspunkte  $\xi' = 0$ ,  $\eta' = \pm\beta'$  sich auf der Kugel vom Radius  $b$  gar nicht construiren lassen. Die Curven  $p' = \text{const.}$

und  $r' = \text{const.}$  werden hier also in zwei Systeme je zur  $\xi'$ - und zur  $\eta'$ -Axe paralleler Geraden degeneriren. Auch die Curven  $\omega^2 = \text{const.}$  und  $k = \text{const.}$  sind Gerade; die Curven constanter Absorption werden dagegen wegen  $\kappa/\omega = k/2\omega^3$  gekrümmte Form besitzen.  $\omega$  und  $\kappa/\omega$  werden sich in der Nähe einer Absorptionsaxe aber so langsam ändern, dass es zweifelhaft erscheinen muss, ob die auf dieser Veränderlichkeit beruhenden Interferenz- und Absorptionserscheinungen sich überhaupt beobachten lassen.

Gleicher Weise sind die Ellipticitäten der Schwingungen dort überaus gering und wahrscheinlich einem experimentellen Nachweis unzugänglich.

Göttingen, Anfang Februar 1902.

### A n h a n g.

*Eine neue Erscheinung.* Wenn auch durch das Auftreten der idiophanen Ringe um die sogenannten optischen Axen die allgemeinen Folgerungen aus der Theorie eine unerwartete und schöne Bestätigung finden, so schien es doch erwünscht, nach einer Erscheinung zu suchen, welche die theoretisch abgeleitete Fortpflanzung *zweier gleichsinnig rotirender elliptischer* Wellen noch einfacher wirksam werden lässt und auch die damit verbundenen merkwürdigen *Symmetrieverhältnisse* der Schwingungen in der Umgebung einer Polarisationsaxe noch directer zur Anschauung bringt. In Bezug auf letzteres mag daran erinnert werden, dass nach der Theorie jede Polarisationsaxe  $A_h$  beiderseitig (dicht) eingeschlossen wird von zwei Richtungen (den Windungsaxen  $C_h$  und  $C_h'$ ), in deren jeder sich zwei gleichsinnig rotirende circularpolarisirte Wellen fortpflanzen, die aber für die beiden Windungsaxen entgegengesetzten Rotationssinn besitzen. Bei rhombischen Krystallen, auf die wir in erster Linie exemplificiren wollen, steht die Ebene der Windungsaxen  $C_h$  und  $C_h'$  normal zu derjenigen der Polarisations- oder optischen Axen  $A_1, A_2$ , und die Rotationssinne in den vier Axen  $C_1, C_1', C_2, C_2'$  sind derart verteilt, dass die Symmetrie der Krystallklasse gewahrt ist.

Um die Verschiedenheit der beiden Axen  $C_1$  und  $C_1'$ , bez.  $C_2$  und  $C_2'$  und ihrer Bereiche hervortreten zu lassen, muss es genügen, das einfallende Licht *elliptisch*, insbesondere *circular polarisirt* zu wählen und ohne Analysator zu beobachten. Dann wird unzweifelhaft in der Umgebung derjenigen der Axen  $C_h$  und  $C_h'$ , deren eigener Rotationssinn mit demjenigen des einfallenden Lichtes *übereinstimmt*, mehr Licht fortgepflanzt werden, als in der Umgebung der Axe mit *entgegengesetztem* Rotationssinn; das letztere Bereich muss verglichen mit dem ersteren *dunkeler* erscheinen.

Wir wollen demgemäss das allgemeine Problem behandeln, dass das einfallende lineärpolarisirte Licht durch einen eingeschalteten Viertelundulationsglimmer in elliptisches verwandelt wird, bevor es auf die Platte aus dem absorbirenden Krystall trifft, und dass das austretende Licht direct in das Auge gelangt.

Es möge, wie früher, unter  $P_0$  die einfallende Polarisationsrichtung, unter  $P$  die Richtung der grossen Ellipsenaxe der ordinären Welle im Krystall, unter  $\vartheta$  der Winkel  $(P, P_0)$ , verstanden werden. Ferner mögen  $X_0$  und  $Y_0$  die Polarisationsrichtungen in dem Glimmer und  $\Theta$  den Winkel zwischen  $P_0$  und  $X_0$  bezeichnen. Ist dann  $c_0 \cos T_0$  die einfallende Schwingung, sind also

$$(143) \quad U_0 = c_0 \cos \Theta \cos T, \quad V_0 = c_0 \sin \Theta \sin T$$

die aus dem Glimmer austretenden Componenten nach  $X_0$  und  $Y_0$ , so fallen auf den Krystall die Schwingungen  $\parallel$  und  $\perp$  zu  $P$

$$(144) \quad u_0 = U_0 \cos \delta + V_0 \sin \delta, \quad v_0 = -U_0 \sin \delta + V_0 \cos \delta,$$

wobei  $\Theta - \vartheta = \delta$  gesetzt ist. Die austretende Intensität aber findet sich bei Vernachlässigung der Intensitätsverluste durch Reflexion nach (96) proportional mit

$$(145) \quad \left\{ \begin{aligned} c^2 = & \frac{c_0^2}{(1-\varepsilon^2)^2} \{ e_1^2 (1+\varepsilon^2) [(\cos^2 \delta + \varepsilon^2 \sin^2 \delta) \cos^2 \Theta + (\sin^2 \delta + \varepsilon^2 \cos^2 \delta) \sin^2 \Theta] \\ & + e_2^2 (1+\varepsilon^2) [(\sin^2 \delta + \varepsilon^2 \cos^2 \delta) \cos^2 \Theta + (\cos^2 \delta + \varepsilon^2 \sin^2 \delta) \sin^2 \Theta] \\ & - 4 e_1 e_2 \varepsilon^2 \cos A \\ & - \varepsilon [(1+\varepsilon^2) (e_1^2 + e_2^2 - 2 e_1 e_2 \cos A) \sin 2 \Theta \\ & + 2 e_1 e_2 (1-\varepsilon^2) \cos 2 \Theta \sin 2 \delta \sin A] \}. \end{aligned} \right.$$

Was uns in diesem höchst complicirten Ausdruck vorzüglich interessirt, ist das Auftreten von Gliedern, die mit dem Winkel  $\Theta$  und daher mit dem Rotationssinn der einfallenden Welle ihr Vorzeichen umkehren. Es sind bei Rücksicht auf  $\delta = \Theta - \vartheta$  die folgenden

$$(146) \quad \left\{ \begin{aligned} G = & \frac{e_0^2 \sin 2 \Theta}{2(1 - \varepsilon^2)^2} [(e_1^2 - e_2^2)(1 - \varepsilon^4) \sin 2 \vartheta \cos 2 \Theta \\ & - 2 \varepsilon (1 + \varepsilon^2)(e_1^2 + e_2^2 - 2 e_1 e_2 \cos A) \\ & - 4 \varepsilon e_1 e_2 (1 - \varepsilon^2) \cos 2 \vartheta \cos 2 \Theta \sin A], \end{aligned} \right.$$

und wir bemerken, dass eine Umkehr des Vorzeichens von  $\Theta$  durch eine solche desjenigen von  $\vartheta$ , und damit von  $\varepsilon$ , compensirt wird. Die Erscheinung, die sich bei einfallendem elliptisch polarisirten Licht darbietet, ist also *unsymmetrisch in Bezug auf die  $\xi$ -Axe*, und die Unsymmetrie kehrt sich um, wenn der Rotationssinn des einfallenden Lichtes umgekehrt wird.

Eine allgemeine Discussion des unübersichtlichen Ausdruckes (146) hat wenig Zweck; es mag nur bemerkt werden, dass er sich für  $\Theta = \pm \frac{1}{4} \pi$ , also bei einfallendem circular polarisirten Lichte reducirt auf

$$(147) \quad G = \mp \frac{e_0^2 (1 + \varepsilon^2) \varepsilon}{(1 - \varepsilon^2)^2} (e_1^2 + e_2^2 - 2 e_1 e_2 \cos A),$$

und dass dies auf einem Kreise um eine Polarisationsaxe seinen grössten und seinen kleinsten Wert auf den Radien durch die Windungsaxen annimmt, aber bei wachsender Entfernung allmählich verschwindet. Berücksichtigt man, dass für  $\Theta = 0$  oder  $= \frac{1}{2} \pi$  das einfallende Licht linear polarisirt ist, also der p. 402 u. f. ausführlich behandelte Fall eintritt, so kann man sich von der Unsymmetrie der Intensitätsverteilung in der Umgebung einer Polarisationsaxe bei einfallendem elliptisch polarisirten Lichte leicht eine ungefähre Vorstellung bilden. —

Die Anordnung der ersten der angestellten Versuche war die, dass Licht von einem Auerbrenner eine Lösung von Kupferoxydammoniak, einen Nicol und sodann einen für die so erhaltenen blauen Strahlen ausgesuchten und um die Strahlenrichtung drehbaren Viertelundulationsglimmer durchsetzte, ehe es auf die ausgezeichnete Andalusitplatte fiel, die ich zu dieser Beobachtung von Dr. Steeg und Reuter erhalten hatte. Das aus der Platte austretende Licht wurde mit einem auf Un-

endlich eingestellten Fernröhrchen von ca. 4 cm Brennweite aufgefangen und gelangte, ohne einen Analysator zu passiren, ins Auge. Die Polarisationsebene des Nicols lag normal zu der (vertical gestellten) Ebene  $A_1 A_2$  der Andalusitplatte.

Fiel eine der Polarisationsebenen des Glimmers mit derjenigen des Nicols zusammen, war  $\Theta = 0$ , also das einfallende Licht *linear* polarisirt, so erschien der innerste Ring des idiophanen Systems mit dem denselben schneidenden (verticalen) dunkeln Streifen im Gesichtsfeld. Beim Drehen des Glimmers zog sich der Streifen in zwei Flecken zusammen, die im gleichen Drehungssinne, aber mit doppelter Drehungsgeschwindigkeit, um die Polarisationsaxe wanderten. Der eine dieser Flecken (sagen wir der jetzt *rechts* befindliche) war dabei erheblich grösser, insbesondere radial beiderseits weiter verlängert, und dunkler als der andere. Bei  $\Theta = \frac{1}{4}\pi$  (circularer Polarisation des einfallenden Lichtes, sagen wir in *positivem* Sinne) standen beide Flecken in der zur Ebene  $A_1 A_2$  normalen Geraden, und ihre Verschiedenheit war am auffälligsten. Bei  $\Theta = \frac{1}{2}\pi$  (einfallendes linear polarisirtes Licht) war wieder die anfängliche Erscheinung vorhanden. Weiterhin wurde der (jetzt *links* befindliche) Flecken wieder grösser und dunkler; bei  $\Theta = \frac{3}{4}\pi$  (einfallendes circulares und *negativ* rotirendes Licht) standen die Flecken normal zu  $A_1 A_2$  und die Differenz war abermals am deutlichsten. Bei  $\Theta = \pi$  erschien das ursprüngliche Bild, und bis  $\Theta = 2\pi$  wiederholte sich der ganze Cyklus.

Wie bei Andalusit unter Anwendung von blauem, so liess sich bei Epidot und Axinit unter Anwendung von Na-Licht die Unsymmetrie des idiophanen Bildes vollständig deutlich wahrnehmen; indessen spielt sich hier der ganze Vorgang in einem noch kleineren Bereich um die Polarisationsaxe ab und ist daher nicht so auffallend, wie bei Andalusit.

Die neue Andalusitplatte gestattete übrigens auch eine ausgezeichnete *objective* Darstellung der zuletzt, wie der früher behandelten Erscheinungen. Concentrirte man das Licht einer elektrischen Bogenlampe (am besten ohne farbige Zwischenschicht) mit einer Linse von ca. 15 cm Brennweite auf die Krystallplatte bei vorgeschaltetem Nicol, so erhielt man auf einem ein bis zwei Meter entfernten weissen Schirm sehr deutliche Bilder der Büschel, Ringe und unsymmetrischen Flecken.

Mit dem Fuess'schen Projectionsapparat hergestellt gewannen die Erscheinungen ein überaus prächtiges Aussehen.

[Eine Platte von braunem Glimmer, die ich Hrn. Silv. Thompson und je eine von rotem und von olivfarbigem, die ich der Firma Raffael in Breslau verdanke, zeigen alle Erscheinungen sowohl subjectiv, als objectiv in ausgezeichneter Weise und bieten daneben den Vorteil, dass *beide* Axenbilder beobachtet werden können. Bei Einschaltung eines  $\frac{1}{4}\lambda$ -Blättchens kann man sehr schön wahrnehmen, wie sich die Dissymmetrien um beide Axen  $A_1$  und  $A_2$  gemäss der Theorie *kreuzweise* entsprechen.]<sup>1)</sup>

Die beschriebene neue Erscheinung liefert, wie mir scheint, eine erwünschte Vervollständigung der Prüfung der Theorie; bewies das Auftreten der idiophanen Ringe die *Fortpflanzung zweier gleichsinnig rotirender elliptisch polarisirter Wellen* in jeder Richtung, so thut das neue Phänomen die von der Theorie geforderte *Verschiedenheit dieses Rotationsinnes für verschiedene Richtungsbereiche* überzeugend dar.

Göttingen, 20. Februar 1902.

1) Zusatz beim Abdruck.

(Eingegangen 7. Juli 1902.)

**6. Kinetische Theorie des Wärmegleichgewichtes  
und des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik;  
von A. Einstein.**

So gross die Errungenschaften der kinetischen Theorie der Wärme auf dem Gebiete der Gastheorie gewesen sind, so ist doch bis jetzt die Mechanik nicht im stande gewesen, eine hinreichende Grundlage für die allgemeine Wärmetheorie zu liefern, weil es bis jetzt nicht gelungen ist, die Sätze über das Wärmegleichgewicht und den zweiten Hauptsatz unter alleiniger Benutzung der mechanischen Gleichungen und der Wahrscheinlichkeitsrechnung herzuleiten, obwohl Maxwell's und Boltzmann's Theorien diesem Ziele bereits nahe gekommen sind. Zweck der nachfolgenden Betrachtung ist es, diese Lücke auszufüllen. Dabei wird sich gleichzeitig eine Erweiterung des zweiten Hauptsatzes ergeben, welche für die Anwendung der Thermodynamik von Wichtigkeit ist. Ferner wird sich der mathematische Ausdruck für die Entropie vom mechanischen Standpunkt aus ergeben.

**§ 1. Mechanisches Bild für ein physikalisches System.**

Wir denken uns ein beliebiges physikalisches System darstellbar durch ein mechanisches System, dessen Zustand durch sehr viele Coordinaten  $p_1, \dots p_n$  und die dazu gehörigen Geschwindigkeiten

$$\frac{dp_1}{dt}, \dots \frac{dp_n}{dt}$$

eindeutig bestimmt sei. Die Energie  $E$  derselben bestehe aus zwei Summanden, der potentiellen Energie  $V$  und der lebendigen Kraft  $L$ . Erstere sei eine Function der Coordinaten allein, letztere eine quadratische Function der

$$\frac{dp_v}{dt} = p'_v,$$

deren Coefficienten beliebige Function der  $p$  sind. Auf die Massen des Systems sollen zweierlei äussere Kräfte wirken.

Die einen seien von einem Potentiale  $V_a$  ableitbar und sollen die äusseren Bedingungen (Schwerkraft, Wirkung von festen Wänden ohne thermische Wirkung etc.) darstellen; ihr Potential kann die Zeit explicite enthalten, doch soll seine Ableitung nach derselben sehr klein sein. Die anderen Kräfte seien nicht von einem Potential ableitbar und seien schnell veränderlich. Sie sind als diejenigen Kräfte aufzufassen, welche die Wärmezufuhr bewirken. Wirken solche Kräfte nicht, ist aber  $V_a$  explicite von der Zeit abhängig, so haben wir einen adiabatischen Process vor uns.

Wir werden auch statt der Geschwindigkeiten, lineare Functionen derselben, die Momente  $q_1, \dots q_n$  als Zustandsvariable des System einführen, welche durch  $n$  Gleichungen von der Form

$$q_v = \frac{\partial L}{\partial p'_v}$$

definiert sind, wobei  $L$  als Function der  $p_1, \dots p_n$  und  $p'_1, \dots p'_n$  zu denken ist.

§ 2. Ueber die Verteilung der möglichen Zustände unter  $N$  identischen adiabatischen stationären Systemen, bei nahezu gleichem Energieinhalt.

Seien unendlich viele ( $N$ ) Systeme gleicher Art vorhanden, deren Energieinhalt zwischen den bestimmten sehr wenig verschiedenen Werten  $\bar{E}$  und  $\bar{E} + \delta E$  continuirlich verteilt sind. Aeussere Kräfte, welche nicht von einem Potential ableitbar sind, sollen nicht vorhanden sein und  $V_a$  möge die Zeit nicht explicite enthalten, sodass das System ein conservatives System ist. Wir untersuchen die Zustandsverteilung, von welcher wir voraussetzen, dass sie stationär sei.

Wir machen die Voraussetzung, dass ausser der Energie  $E = L + V_a + V_i$  oder einer Function dieser Grösse, für das einzelne System keine Function der Zustandsvariablen  $p$  und  $q$  allein vorhanden sei, welche mit der Zeit sich nicht ändert; auch fernerhin seien nur Systeme betrachtet, welche diese Bedingung erfüllen. Unsere Voraussetzung ist gleichbedeutend mit der Annahme, dass die Zustandsverteilung unserer Systeme durch den Wert von  $E$  bestimmt sei, und sich aus jeden beliebigen Anfangswerten der Zustandsvariablen, welche nur

unserer Bedingung für den Wert der Energie Genüge leisten, von selbst herstelle. Existierte nämlich für das System noch eine Bedingung von der Art  $\varphi(p_1, \dots, q_n) = \text{const.}$ , welche nicht auf die Form  $\varphi(E) = \text{const.}$  gebracht werden kann, so wäre offenbar durch geeignete Wahl der Anfangsbedingungen zu erzielen, dass für jedes der  $N$  Systeme  $\varphi$  einen beliebigen vorgeschriebenen Wert hätte. Da sich diese Werte aber mit der Zeit nicht ändern, so folgt z. B., dass der Grösse  $\sum \varphi$ , erstreckt über alle Systeme, bei gegebenem Werte von  $E$ , durch geeignete Wahl der Anfangsbedingungen, jeder beliebige Wert erteilt werden könnte.  $\sum \varphi$  ist nun andererseits aus der Zustandsverteilung eindeutig berechenbar, sodass anderen Werten von  $\sum \varphi$  andere Zustandsverteilungen entsprechen. Man ersieht also, dass die Existenz eines zweiten solchen Integrals  $\varphi$  notwendig zur Folge hat, dass durch  $E$  allein die Zustandsverteilung noch nicht bestimmt wäre, sondern dass dieselbe notwendig vom Anfangszustande der Systeme abhängen müsste.

Bezeichnet man mit  $g$  ein unendlich kleines Gebiet aller Zustandsvariablen  $p_1, \dots, p_n, q_1, \dots, q_n$ , welches so gewählt sein soll, dass  $E(p_1, \dots, q_n)$  zwischen  $\bar{E}$  und  $\bar{E} + \delta E$  liegt, wenn die Zustandsvariablen dem Gebiete  $g$  angehören, so ist die Verteilung der Zustände durch eine Gleichung von folgender Form zu charakterisieren

$$dN = \psi(p_1, \dots, q_n) \int_g dp_1 \dots dq_n,$$

$dN$  bedeutet die Anzahl der Systeme, deren Zustandsvariable zu einer bestimmten Zeit dem Gebiete  $g$  zugehören. Die Gleichung sagt die Bedingung aus, dass die Verteilung stationär ist.

Wir wählen nun ein solches unendlich kleines Gebiet  $G$ . Die Anzahl der Systeme, deren Zustandsvariable zu irgend einer bestimmten Zeit  $t=0$  dem Gebiete  $G$  angehören, ist dann

$$dN = \psi(P_1, \dots, Q_n) \int_G dP_1 \dots dQ_n,$$

wobei die grossen Buchstaben die Zugehörigkeit der abhängigen Variablen zur Zeit  $t=0$  andeuten sollen.

Wir lassen nun die beliebige Zeit  $t$  verstreichen. Besass ein System in  $t=0$  die bestimmten Zustandsvariablen  $P_1, \dots, Q_n$ , so besitzt es zur Zeit  $t=t$  die bestimmten Zustandsvariablen  $p_1, \dots, q_n$ . Die Systeme, deren Zustandsvariablen in  $t=0$  dem Gebiete  $G$  angehörten, und zwar nur diese, gehören zur Zeit  $t=t$  einem bestimmten Gebiete  $g$  an, sodass also die Gleichung gilt:

$$dN = \psi(p_1, \dots, q_n) \int_g.$$

Für jedes derartige System gilt aber der Satz von Liouville, welcher die Form hat:

$$\int dP_1, \dots, dQ_n = \int dp_1, \dots, dq_n.$$

Aus den drei letzten Gleichungen folgt

$$\psi(P_1, \dots, Q_n) = \psi(p_1, \dots, q_n).^{1)}$$

$\psi$  ist also eine Invariante des Systems, welche nach dem obigen die Form haben muss  $\psi(p_1, \dots, q_n) = \psi^*(E)$ . Für alle betrachteten Systeme ist aber  $\psi^*(E)$  nur unendlich wenig verschieden von  $\psi^*(\bar{E}) = \text{const.}$ , und unsere Zustandsgleichung lautet einfach

$$dN = A \int_g dp_1, \dots, dq_n,$$

wobei  $A$  eine von den  $p$  und  $q$  unabhängige Grösse bedeutet.

§ 3. Ueber die (stationäre) Wahrscheinlichkeit der Zustände eines Systems  $S$ , das mit einem System  $\Sigma$  von relativ unendlich grosser Energie mechanisch verbunden ist.

Wir betrachten wieder unendlich viele ( $N$ ) mechanische Systeme, deren Energie zwischen zwei unendlich wenig verschiedenen Grenzen  $\bar{E}$  und  $\bar{E} + \delta \bar{E}$  liege. Jedes solche mechanische System sei wieder eine mechanische Verbindung eines Systems  $S$  mit den Zustandsvariablen  $p_1, \dots, q_n$  und eines Systems  $\Sigma$  mit den Zustandsvariablen  $\pi_1, \dots, \pi_n$ . Der Ausdruck für die Gesamtenergie beider Systeme soll so beschaffen sein, dass jene Terme der Energie, welche durch Einwirkung der Massen eines Teilsystems auf die des anderen Teilsystems

1) Vgl. L. Boltzmann, Gastheorie, II. Teil. § 32 u. § 37.

hinzukommen, gegen die Energie  $E$  des Teilsystems  $S$  zu vernachlässigen seien. Ferner sei die Energie  $H$  des Teilsystems  $\Sigma$  unendlich gross gegen  $E$ . Bis auf unendlich Kleines höherer Ordnung lässt sich dann setzen:

$$E = H + E.$$

Wir wählen nun ein in allen Zustandsvariabeln  $p_1 \dots q_n, \pi_1 \dots \chi_n$  unendlich kleines Gebiet  $g$ , welches so beschaffen sei, dass  $E$  zwischen den constanten Werten  $\bar{E}$  und  $\bar{E} + \delta \bar{E}$  liege. Die Anzahl  $dN$  der Systeme, deren Zustandsvariablen dem Gebiet  $g$  angehören, ist dann nach dem Resultate des vorigen Paragraphen:

$$dN = A \int_g dp_1 \dots d\chi_n.$$

Wir bemerken nun, dass es in unserem Belieben steht, statt  $A$  irgend eine stetige Function der Energie zu setzen, welche für  $E = \bar{E}$  den Wert  $A$  annimmt. Dadurch ändert sich nämlich unser Resultat nur unendlich wenig. Als diese Function wählen wir  $A' \cdot e^{-2hE}$ , wobei  $h$  eine vorläufig beliebige Constante bedeutet, über welche wir bald verfügen werden. Wir schreiben also:

$$dN = A' \int_g e^{-2hE} dp_1 \dots d\chi_n.$$

Wir fragen nun: Wie viele Systeme befinden sich in Zuständen, sodass  $p_1$  zwischen  $p_1$  und  $p_1 + dp_1$ ,  $p_2$  bez.  $p_3$  und  $p_3 + dp_3 \dots q_n$  zwischen  $q_n$  und  $q_n + dq_n$ ,  $\pi_1 \dots \chi_n$  aber beliebige, mit den Bedingungen unserer Systeme verträgliche Werte besitzen? Nennt man diese Anzahl  $dN'$ , so erhält man:

$$dN' = A' e^{-2hE} dp_1 \dots dq_n \int e^{-2hH} d\pi_1 \dots d\chi_n.$$

Die Integration erstreckt sich dabei auf jene Werte der Zustandsvariablen, für welche  $H$  zwischen  $\bar{E} - E$  und  $\bar{E} - E + \delta \bar{E}$  liegt. Wir behaupten nun, der Wert von  $h$  sei auf eine und nur eine Weise so zu wählen, dass das in unserer Gleichung auftretende Integral von  $E$  unabhängig wird.

Das Integral  $\int e^{-2hH} d\pi_1 \dots d\chi_n$ , wobei die Grenzen der Integration durch die Grenzen  $E$  und  $E + \delta \bar{E}$  bestimmt sein mögen, ist nämlich bei bestimmtem  $\delta \bar{E}$  offenbar lediglich

Function von  $E$  allein; nennen wir dieselbe  $\chi(E)$ . Dass in dem Ausdruck für  $dN'$  auftretende Integral lässt sich dann in der Form schreiben:

$$\chi(\bar{E} - E).$$

Da nun  $E$  gegen  $\bar{E}$  unendlich klein ist, so lässt sich dies bis auf unendlich Kleines höherer Ordnung in der Form schreiben:

$$\chi(\bar{E} - E) = \chi(\bar{E}) - E\chi'(\bar{E}).$$

Die notwendige und hinreichende Bedingung dafür, dass jenes Integral von  $E$  unabhängig ist, lautet also

$$\chi'(\bar{E}) = 0.$$

Nun lässt sich aber setzen

$$\chi(E) = e^{-2hE} \cdot \omega(E),$$

wobei  $\omega(E) = \int d\pi_1 \dots d\pi_n$ , erstreckt über alle Werte der Variablen, deren Energiefunktion zwischen  $E$  und  $E + \delta E$  liegt.

Die gefundene Bedingung für  $h$  nimmt also die Form an:

$$e^{-2h\bar{E}} \cdot \omega(\bar{E}) \cdot \left\{ -2h + \frac{\omega'(\bar{E})}{\omega(\bar{E})} \right\} = 0,$$

oder

$$h = \frac{1}{2} \frac{\omega'(\bar{E})}{\omega(\bar{E})}.$$

Es giebt also stets einen und nur einen Wert für  $h$ , welcher die gefundenen Bedingungen erfüllt. Da ferner, wie im nächsten Paragraphen gezeigt werden soll,  $\omega(E)$  und  $\omega'(E)$  stets positiv sind, ist auch  $h$  stets eine positive Grösse.

Wählen wir  $h$  in dieser Weise, so reducirt sich das Integral auf eine von  $E$  unabhängige Grösse, sodass wir für die Zahl der Systeme, deren Variablen  $p_1 \dots q_n$  in den bezeichneten Grenzen liegen, den Ausdruck erhalten

$$dN' = A'' e^{-2hE} \cdot dp_1 \dots dq_n.$$

Dies ist also auch bei anderer Bedeutung von  $A''$  der Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit, dass die Zustandsvariablen eines mit einem System von relativ unendlich grosser Energie mechanisch verbundenen Systems zwischen unendlich nahen Grenzen liegen, wenn der Zustand stationär geworden ist.

§ 4. Beweis dafür, dass die Grösse  $h$  positiv ist.

Sei  $\varphi(x)$  eine homogene, quadratische Function der Variablen  $x_1 \dots x_n$ . Wir betrachten die Grösse  $z = \int dx_1 \dots dx_n$ , wobei die Integrationsgrenzen dadurch bestimmt sein mögen, dass  $\varphi(x)$  zwischen einem gewissen Wert  $y$  und  $y + \Delta$  liege, wobei  $\Delta$  eine Constante sei. Wir behaupten, dass  $z$ , welches allein von  $y$  Function ist, stets mit wachsendem  $y$  zunimmt, wenn  $n > 2$ .

Führen wir die neuen Variablen ein  $x_1 = \alpha x'_1 \dots x_n = \alpha x'_n$ , wobei  $\alpha = \text{const.}$ , dann ist:

$$z = \alpha^n \int dx'_1 \dots dx'_n.$$

Ferner erhalten wir  $\varphi(x) = \alpha^2 \varphi(x')$ .

Die Integrationsgrenzen des gewonnenen Integrals lauten also für  $\varphi(x')$

$$\frac{y}{\alpha^2} \quad \text{und} \quad \frac{y}{\alpha^2} + \frac{\Delta}{\alpha^2}.$$

Ist ferner  $\Delta$  unendlich klein, was wir annehmen, so erhalten wir

$$z = \alpha^{n-2} \int dx'_1 \dots dx'_n.$$

Hierbei ist  $y'$  zwischen den Grenzen

$$\frac{y}{\alpha^2} \quad \text{und} \quad \frac{y}{\alpha^2} + \Delta.$$

Obige Gleichung lässt sich auch schreiben

$$z(y) = \alpha^{n-2} z\left(\frac{y}{\alpha^2}\right).$$

Wählt man  $\alpha$  positiv und  $n > 2$ , so ist also stets

$$\frac{z(y)}{z\left(\frac{y}{\alpha^2}\right)} > 1,$$

was zu beweisen war.

Dieses Resultat benutzen wir, um zu beweisen, dass  $h$  positiv ist.

Wir fanden

$$h = \frac{1}{2} \frac{\omega'(E)}{\omega(E)},$$

wobei

$$\omega(E) = \int dp_1 \dots dq_n,$$

und  $E$  zwischen  $E$  und  $E + \delta \bar{E}$ .  $\omega(E)$  ist der Definition nach notwendig positiv, wir haben nur zu zeigen, dass auch  $\omega'(E)$  stets positiv ist.

Wir wählen  $E_1$  und  $E_2$ , sodass  $E_2 > E_1$ , und beweisen, dass  $\omega(E_2) > \omega(E_1)$  und zerlegen  $\omega(E_1)$  in unendlich viele Summanden von der Form

$$d(\omega(E_1)) = dp_1 \dots dp_n \int dq_1 \dots dq_n.$$

Bei dem angedeuteten Integral besitzen die  $p$  bestimmte und zwar solche Werte, dass  $V \leq E_1$ . Die Integrationsgrenzen des Integrals sind so charakterisirt, dass  $L$  zwischen  $E_1 - V$  und  $E_1 + \delta \bar{E} - V$  liegt.

Jedem unendlich kleinen derartigen Summanden entspricht aus  $\omega(E_2)$  ein Term von der Grösse

$$d[\omega(E_2)] = dp_1 \dots dp_n \int dq_1 \dots dq_n,$$

wobei die  $p$  und  $dp$  die nämlichen Werte haben wie in  $d[\omega(E_1)]$ ,  $L$  aber zwischen den Grenzen  $E_2 - V$  und  $E_2 - V + \delta \bar{E}$  liegt.

Es ist also nach dem eben bewiesenen Satze

$$d[\omega(E_2)] > d[\omega(E_1)].$$

Folglich

$$\sum d[\omega(E_2)] > \sum d[\omega(E_1)],$$

wobei  $\sum$  über alle entsprechende Gebiete der  $p$  zu erstrecken ist.

Es ist aber

$$\sum d[\omega(E_1)] = \omega(E_1),$$

wenn das Summenzeichen über alle  $p$  erstreckt wird, sodass

$$V \leq E_1.$$

Ferner ist

$$\sum d[\omega(E_2)] < \omega(E_2),$$

weil das Gebiet der  $p$ , welches durch die Gleichung

$$V \leq E_2$$

bestimmt wird, das durch die Gleichung

$$V \leq E_1$$

definierte Gebiet vollständig in sich einschliesst.

§ 5. Ueber das Temperaturgleichgewicht.

Wir wählen nun ein System  $S$  von ganz bestimmter Beschaffenheit und nennen es Thermometer. Es stehe mit dem System  $\Sigma$  von relativ unendlich grosser Energie in mechanischer Wechselwirkung. Ist der Zustand des Ganzen stationär, so ist der Zustand des Thermometers durch die Gleichung definiert

$$dW = A e^{-2hE} dp_1 \dots dq_n,$$

wobei  $dW$  die Wahrscheinlichkeit dafür bedeutet, dass die Werte der Zustandsvariablen des Thermometers innerhalb der angedeuteten Grenzen liegen. Dabei besteht zwischen den Constanten  $A$  und  $h$  die Gleichung

$$1 = A \cdot \int e^{-2hE} dp_1 \dots dq_n,$$

wobei die Integration über alle möglichen Werte der Zustandsvariablen erstreckt ist. Die Grösse  $h$  bestimmt also den Zustand des Thermometers vollkommen. Wir nennen  $h$  die Temperaturfunction, indem wir bemerken, dass nach dem Gesagten jede an dem System  $S$  beobachtbare Grösse  $H$  Function von  $h$  allein sein muss, solange  $V_a$  unverändert bleibt, was wir angenommen haben. Die Grösse  $h$  aber hängt lediglich vom Zustande des Systems  $\Sigma$  ab (§ 3), ist also unabhängig davon, wie  $\Sigma$  mit  $S$  thermisch verbunden ist. Es folgt daraus unmittelbar der Satz: Ist ein System  $\Sigma$  mit zwei unendlich kleinen Thermometern  $S$  und  $S'$  verbunden, so kommt diesen beiden Thermometern dieselbe Grösse  $h$  zu. Sind  $S$  und  $S'$  identische Systeme, so kommt ihnen auch noch derselbe Wert der beobachtbaren Grösse  $H$  zu.

Wir führen nun nur identische Thermometer  $S$  ein und nennen  $H$  das beobachtbare Temperaturmaass. Wir erhalten also den Satz: Das an  $S$  beobachtbare Temperaturmaass  $H$  ist unabhängig von der Art, wie  $\Sigma$  mit  $S$  mechanisch verbunden ist; die Grösse  $H$  bestimmt  $h$ , dieses die Energie  $E$  des Systems  $\Sigma$  und diese dessen Zustand nach unserer Voraussetzung.

Aus dem Bewiesenen folgt sofort, dass zwei Systeme  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$  im Falle mechanischer Verbindung kein im statio-

nären Zustand befindliches System bilden können, wenn nicht zwei mit ihnen verbundene Thermometer  $S$  gleiches Temperaturmaass oder, was dasselbe bedeutet, sie selbst gleiche Temperaturfunction besitzen. Da der Zustand der Systeme  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$  durch die Grössen  $h_1$  und  $h_2$  oder  $H_1$  und  $H_2$  vollständig definirt wird, so folgt, dass das Temperaturgleichgewicht lediglich durch die Bedingungen  $h_1 = h_2$  oder  $H_1 = H_2$  bestimmt sein kann.

Es bleibt jetzt noch übrig, zu zeigen, dass zwei Systeme von gleicher Temperaturfunction  $h$  (oder gleichem Temperaturmaass  $H$ ) mechanisch verbunden werden können zu einem einzigen System von gleicher Temperaturfunction.

Seien zwei mechanische Systeme  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$  mechanisch zu einem System verschmolzen, so jedoch, dass die Terme der Energie unendlich klein sind, welche Zustandsvariablen beider Systeme enthalten. Sowohl  $\Sigma_1$  als  $\Sigma_2$  seien verknüpft mit einem unendlich kleinen Thermometer  $S$ . Die Angaben  $H_1$  und  $H_2$  desselben sind bis auf unendlich Kleines jedenfalls dieselben, weil sie sich nur auf verschiedene Stellen, eines einzigen, im stationären Zustande befindlichen Systems beziehen. Ebenso natürlich die Grössen  $h_1$  und  $h_2$ . Wir denken uns nun unendlich langsam die beiden Systemen gemeinsame Terme der Energie gegen Null hin abnehmen. Hierbei ändern sich sowohl die Grössen  $H$  und  $h$ , als auch die Zustandsverteilungen beider Systeme unendlich wenig, da diese allein durch die Energie bestimmt sind. Ist dann die vollständige mechanische Trennung von  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$  ausgeführt, so bleiben gleichwohl die Beziehungen

$$H_1 = H_2, \quad h_1 = h_2$$

bestehen und die Zustandsverteilung ist unendlich wenig verändert.  $H_1$  und  $h_1$  beziehen sich aber nur mehr auf  $\Sigma_1$ ,  $H_2$  und  $h_2$  nur mehr auf  $\Sigma_2$ . Unser Process ist streng umkehrbar, da er sich aus einer Aufeinanderfolge von stationären Zuständen zusammensetzt. Wir erhalten also den Satz:

Zwei Systeme von der gleichen Temperaturfunction  $h$  lassen sich zu einem einzigen System von der Temperaturfunction  $h$  verknüpfen, sodass sich deren Zustandsverteilung unendlich wenig ändert.

Gleichheit der Grössen  $h$  ist also die notwendige und hinreichende Bedingung für die stationäre Verknüpfung (Wärmegleichgewicht) zweier Systeme. Daraus folgt sofort: Sind die Systeme  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$ , und die Systeme  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_3$  stationär mechanisch verknüpfbar (im Wärmegleichgewichte), so sind es auch  $\Sigma_2$  und  $\Sigma_3$ .

Ich will hier bemerken, dass wir bis jetzt von der Voraussetzung, dass unsere Systeme mechanische seien, nur insofern Gebrauch gemacht haben, als wir den Liouville'schen Satz und das Energieprincip verwendet haben. Wahrscheinlich lassen sich die Fundamente der Wärmetheorie für noch weit allgemeiner definirte Systeme entwickeln. Solches wollen wir hier jedoch nicht versuchen, sondern uns auf die mechanischen Gleichungen stützen. Die wichtige Frage, inwiefern sich der Gedankengang von dem benutzten Bilde loslösen und verallgemeinern lässt, werden wir hier nicht behandeln.

#### § 6. Ueber die mechanische Bedeutung der Grösse $h$ .<sup>1)</sup>

Die lebendige Kraft  $L$  eines Systems ist eine homogene quadratische Function der Grössen  $q$ . Durch eine lineare Substitution lassen sich stets Variable  $r$  einführen, sodass die lebendige Kraft in der Form erscheint

$$L = \frac{1}{2} (\alpha_1 r_1^2 + \alpha_2 r_2^2 + \dots + \alpha_n r_n^2)$$

und dass

$$\int dq_1 \dots dq_n = \int dr_1 \dots dr_n,$$

wenn man die Integrale über entsprechende unendlich kleine Gebiete ausdehnt. Die Grössen  $r$  nennt Boltzmann Momentoiden. Die mittlere lebendige Kraft, welche einer Momentoide entspricht, wenn das System mit einem anderen, von viel grösserer Energie, ein System bildet, nimmt die Form an:

$$\frac{\int A'' e^{-2h[V + \alpha_1 r_1^2 + \alpha_2 r_2^2 + \dots + \alpha_n r_n^2]} \cdot \frac{\alpha_n r_n^2}{2} \cdot dp_1 \dots dp_n \cdot dr_1 \dots dr_n}{\int A'' e^{-2h[V + \alpha_1 r_1^2 + \alpha_2 r_2^2 + \dots + \alpha_n r_n^2]} \cdot dp_1 \dots dp_n \cdot dr_1 \dots dr_n} = \frac{1}{4h}.$$

1) Vgl. L. Boltzmann, Gastheorie, II. Teil, §§ 83, 84, 42.

Die mittlere lebendige Kraft aller Momentoiden eines Systems ist also dieselbe und gleich:

$$\frac{1}{4h} = \frac{L}{n},$$

wobei  $L$  die lebendige Kraft des Systems bedeutet.

### § 7. Ideale Gase. Absolute Temperatur.

Die entwickelte Theorie enthält als speciellen Fall die Maxwell'sche Zustandsverteilung der idealen Gase. Verstehen wir nämlich in § 3 unter dem System  $S$  ein Gasmolecül, unter  $\Sigma$  die Gesamtheit aller anderen, so folgt für die Wahrscheinlichkeit, dass die Werte der Variabeln  $p_1 \dots q_n$  von  $S$  in einem in Bezug auf alle Variabeln unendlich kleinen Gebiet  $g$  liegen, der Ausdruck

$$dW = A e^{-2hE} \int_g dp_1 \dots dq_n.$$

Auch erkennt man sogleich aus unserem, für die Grösse  $h$  in § 3 gefundenen Ausdruck, dass die Grösse  $h$  bis auf unendlich Kleines die nämliche wäre für ein Gasmolecül anderer Art, welches in dem Systeme vorkommt, in dem die Systeme  $\Sigma$ , welche  $h$  bestimmen, für beide Molecüle bis auf unendlich Kleines identisch sind. Damit ist die verallgemeinerte Maxwell'sche Zustandsverteilung für ideale Gase erwiesen. —

Ferner folgt sofort, dass die mittlere lebendige Kraft der Schwerpunktsbewegung eines Gasmolecüles, welches in einem System  $S$  vorkommt, den Wert  $3/4h$  besitzt, weil dieselbe drei Momentoiden entspricht. Nun lehrt die kinetische Gastheorie, dass diese Grösse proportional dem vom Gase bei constanten Volumen ausgeübten Druck ist. Setzt man diesen definitions-gemäss der absoluten Temperatur  $T$  proportional, so hat man eine Beziehung von der Form

$$\frac{1}{4h} = \kappa \cdot T = \frac{1}{2} \frac{\omega(\bar{E})}{\omega'(\bar{E})},$$

wobei  $\kappa$  eine universelle Constante,  $\omega$  die in § 3 eingeführte Function bedeutet.

§ 8. Der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie als Folgerung der mechanischen Theorie.

Wir betrachten ein gegebenes physikalisches System  $S$  als mechanisches System mit den Coordinaten  $p_1 \dots p_n$ . Als Zustandsvariable in demselben führen wir ferner die Grössen

$$\frac{dp_i}{dt} = p'_1 \dots \frac{dp_n}{dt} = p'_n$$

ein.  $P_1 \dots P_n$  seien die äusseren Kräfte, welche die Coordinaten des Systems zu vergrössern streben.  $V_i$  sei die potentielle Energie des Systems,  $L$  dessen lebendige Kraft, welche eine homogene quadratische Function der  $p'_i$  ist. Die Bewegungsgleichungen von Lagrange nehmen für ein solches System die Form an

$$\frac{\partial (V_i - L)}{\partial p_v} + \frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial L}{\partial p'_v} \right] - P_v = 0, \quad (v = 1, \dots, v = n).$$

Die äusseren Kräfte setzen sich aus zweierlei Kräften zusammen. Die einen,  $P_v^{(1)}$ , sind diejenigen Kräfte, welche die Bedingungen des Systems darstellen, und von einem Potential ableitbar sind, welches nur Function der  $p_1 \dots p_n$  ist (adiabatische Wände, Schwerkraft etc.):

$$P_v^{(1)} = \frac{\partial V_a}{\partial p_v}$$

Da wir Processe zu betrachten haben, welche mit unendlicher Annäherung aus stationären Zuständen bestehen, haben wir anzunehmen, dass  $V_a$  die Zeit zwar explicite enthalte, dass aber die partiellen Ableitungen der Grössen  $\partial V_a / \partial p_v$  nach der Zeit unendlich klein seien.

Die anderen Kräfte,  $P_v^{(2)} = \Pi_v$ , seien nicht von einem Potential ableitbar, welches nur von den  $p_v$  abhängt. Die Kräfte  $\Pi_v$  stellen die Kräfte dar, welche die Wärmezufuhr vermitteln.

Setzt man  $V_a + V_i = V$ , so gehen die Gleichungen (1) über in

$$\Pi_v = \frac{\partial (V - L)}{\partial p_v} + \frac{d}{dt} \left\{ \frac{\partial L}{\partial p'_v} \right\}.$$

Die Arbeit, welche durch die Kräfte  $\Pi_v$  in der Zeit  $dt$  dem System zugeführt wird, ist dann die Darstellung der vom

System  $S$  während  $dt$  aufgenommenen Wärmemenge  $dQ$ , welche wir im mechanischen Maass messen wollen.

$$dQ = \sum \Pi_v dp_v = \sum \frac{\partial V}{\partial p_v} dp_v - \sum \frac{\partial L}{\partial p_v} dp_v + \sum \frac{dp_v}{dt} \frac{d}{dt} \left\{ \frac{\partial L}{\partial p_v} \right\} dt.$$

Da aber

$$\sum p'_v \frac{d}{dt} \left\{ \frac{\partial L}{\partial p'_v} \right\} dt = d \sum p'_v \frac{\partial L}{\partial p'_v} - \sum \frac{\partial L}{\partial p'_v} dp'_v.$$

ferner

$$\sum \frac{\partial L}{\partial p'_v} p'_v = 2L, \quad \sum \frac{\partial L}{\partial p'_v} dp_v + \sum \frac{\partial L}{\partial p'_v} dp'_v = dL,$$

so ist

$$dQ = \sum \frac{\partial V}{\partial p'_v} dp_v + dL.$$

Da ferner

$$T = \frac{1}{4\pi h} = \frac{L}{n\pi},$$

so ist

$$(1) \quad \frac{dQ}{T} = n\pi \frac{dL}{L} + 4\pi h \sum \frac{\partial V}{\partial p'_v} dp_v.$$

Wir beschäftigen uns nun mit dem Ausdruck

$$\sum \frac{\partial V}{\partial p'_v} dp_v.$$

Derselbe stellt die Zunahme des Systems an potentieller Energie dar, welche stattfinden würde während der Zeit  $dt$ , wenn  $V$  nicht explicite von der Zeit abhängig wäre. Das Zeitelement  $dt$  sei so gross gewählt, dass an die Stelle jener Summe deren Mittelwert für unendlich viele gleichtemperirte Systeme  $S$  gesetzt werden kann, aber doch so klein, dass die expliciten Aenderungen von  $h$  und  $V$  nach der Zeit unendlich klein seien.

Unendlich viele Systeme  $S$  im stationären Zustande, welche alle identische  $h$  und  $V_a$  besitzen, mögen übergehen in neue stationäre Zustände, welche durch die allen gemeinsamen Werte  $h + \delta h$ ,  $V + \delta V$  charakterisirt sein mögen. „ $\delta$ “ bezeichne allgemein die Aenderung einer Grösse beim Uebergang des Systems in den neuen Zustand; das Zeichen „ $d$ “ bezeichne nicht mehr die Aenderung mit der Zeit, sondern Differentiale bestimmter Integrale. —

Die Anzahl der Systeme, deren Zustandsvariable vor der Aenderung innerhalb des unendlich kleinen Gebietes  $g$  sich befinden, ist durch die Formel gegeben

$$dN = A e^{-2h(V+L)} \int dp_1 \dots dp_n,$$

dabei steht es in unserer Willkür, für jedes gegebene  $h$  und  $V_a$  die willkürliche Constante von  $V$  so zu wählen, dass die Constante  $A$  der Einheit gleich wird. Wir wollen dies thun, um die Rechnung einfacher zu gestalten, und die so genauer definirte Function  $V^*$  nennen.

Man sieht nun leicht, dass die von uns gesuchte Grösse den Wert erhält:

$$(2) \quad \sum \frac{\partial V^*}{\partial p_n} dp_n = \frac{1}{N} \int \delta \{e^{-2h(V^*+L)}\} \cdot V^* dp_1 \dots dq_n,$$

wobei die Integration über alle Werte der Variablen zu erstrecken ist. Dieser Ausdruck stellt nämlich die Vermehrung der mittleren potentiellen Energie des Systems dar, welche einträte, wenn zwar die Zustandsverteilung sich gemäss  $\delta V^*$  und  $\delta h$  änderte,  $V$  aber sich nicht explicite veränderte.

Ferner erhalten wir:

$$(3) \quad \begin{cases} 4\pi h \sum \frac{\partial V}{\partial p_n} dp_n = 4\pi \frac{1}{N} \int \delta \{e^{-2h(V^*+L)}\} \cdot h \cdot V dp_1 \dots dq_n \\ \quad = 4\pi \delta[h\bar{V}] - \frac{4\pi}{N} \int e^{-2h(V^*+L)} \delta[hV] \\ \quad \quad \quad dp_1 \dots dq_n. \end{cases}$$

Die Integrationen sind hier und im Folgenden über alle möglichen Werte der Variablen zu erstrecken. Ferner hat man zu bedenken, dass die Anzahl der betrachteten Systeme sich nicht ändert. Dies liefert die Gleichung:

$$\int \delta(e^{-2h(V^*+L)}) dp_1 \dots dq_n = 0,$$

oder

$$\int e^{-2h(V^*+L)} \delta(hV) dp_1 \dots dq_n + \delta h \int e^{-2h(V^*+L)} \delta(L) dp_1 \dots dq_n = 0,$$

oder

$$(4) \quad \frac{4\pi}{N} \int e^{-2h(V^*+L)} \delta(hV) dp_1 \dots dq_n + 4\pi \bar{L} \delta h = 0.$$

$\bar{V}$  und  $\bar{L}$  bezeichnen die Mittelwerte der potentiellen Energie und der lebendigen Kraft der  $N$ -Systeme. Durch Addition von (3) und (4) erhält man:

$$4\pi h \sum \frac{\partial V^*}{\partial p_r} dp_r = 4\pi \delta[h\bar{V}] + 4\pi \bar{L} \cdot \delta h,$$

oder, weil

$$h = \frac{n}{4\bar{L}}, \quad \delta h = -\frac{n}{4\bar{L}^2} \cdot \delta \bar{L},$$

$$4\pi h \sum \frac{\partial V}{\partial p_r} dp_r = 4\pi \delta[h\bar{V}] - n\pi \frac{\delta \bar{L}}{\bar{L}}.$$

Setzt man diese Formel in (1) ein, so erhält man

$$\frac{dQ}{T} = \delta[4\pi h \bar{V}^*] = \delta\left[\frac{\bar{V}^*}{T}\right].$$

$dQ/T$  ist also ein vollständiges Differential. Da

$$\frac{\bar{L}}{T} = n\pi, \text{ also } \delta\left(\frac{\bar{L}}{T}\right) = 0$$

ist, so lässt sich auch setzen

$$\frac{dQ}{T} = \delta\left(\frac{E^*}{T}\right).$$

$E^*/T$  ist also bis auf eine willkürliche additive Constante der Ausdruck für die Entropie des Systems, wobei  $E^* = V^* + L$  gesetzt ist. Der zweite Hauptsatz erscheint also als notwendige Folge des mechanischen Weltbildes.

### § 9. Berechnung der Entropie.

Der für die Entropie  $\varepsilon$  gefundene Ausdruck  $\varepsilon = E^*/T$  ist nur scheinbar so einfach, da  $E^*$  aus den Bedingungen des mechanischen Systems erst berechnet werden muss. Es ist nämlich

$$E^* = E + E_0,$$

wobei  $E$  unmittelbar gegeben,  $E_0$  aber durch die Bedingung

$$\int e^{-2h(E-E_0)} dp_1 \dots dq_n = N$$

als Function von  $E$  und  $h$  zu bestimmen ist. Man erhält so:

$$\varepsilon = \frac{E^*}{T} = \frac{E}{T} + 2\pi \log \left\{ \int e^{-2hE} dp_1 \dots dq_n \right\} + \text{const.}$$

In dem so gefundenen Ausdruck ist die der Grösse  $E$  zuzufügende willkürliche Constante ohne Einfluss auf das Resultat, und das als „const“ bezeichnete dritte Glied ist von  $V$  und  $T$  unabhängig.

Der Ausdruck für die Entropie  $s$  ist darum merkwürdig, weil er lediglich von  $E$  und  $T$  abhängt, die specielle Form von  $E$  als Summe potentieller Energie und lebendiger Kraft aber nicht mehr hervortreten lässt. Diese Thatsache lässt vermuten, dass unsere Resultate allgemeiner sind als die benutzte mechanische Darstellung, zumal der in § 3 für  $h$  gefundene Ausdruck dieselbe Eigenschaft aufweist.

#### § 10. Erweiterung des zweiten Hauptsatzes.

Ueber die Natur der Kräfte, welche dem Potential  $V_a$  entsprechen, brauchte nichts vorausgesetzt zu werden, auch nicht, dass solche Kräfte in der Natur vorkommen. Die mechanische Theorie der Wärme verlangt also, dass wir zu richtigen Resultaten gelangen, wenn wir das Carnot'sche Princip auf ideale Processe anwenden, welche aus den beobachteten durch Einführung beliebiger  $V_a$  erzeugt werden können. Natürlich haben die aus der theoretischen Betrachtung jener Processe gewonnenen Resultate nur dann reale Bedeutung, wenn in ihnen die idealen Hilfskräfte  $V_a$  nicht mehr vorkommen.

Bern, Juni 1902.

(Eingegangen 26. Juni 1902.)

**7. Oberflächenspannung und Doppelschichte  
an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel;  
von F. von Lerch.**

Die elektrische Wirkung von Doppelschichten auf die Oberflächenspannung sind uns von den Capillarserscheinungen in der Grenzfläche Quecksilber/Elektrolyt her bekannt. Und zwar wissen wir in diesem Fall, wie Hr. Nernst<sup>1)</sup> klargelegt hat, dass es die Quecksilberionen sind, auf welche es bei der Ausbildung der Doppelschichte ankommt. Jeder, auch noch so geringe Zusatz, der eine Konzentrationsänderung der Quecksilberionen zur Folge hat, bewirkt eine starke Aenderung der Oberflächenspannung. Ich verweise nur auf die starke Wirkung eines Zusatzes von Cyankalium zu einer Calomellösung. Nebenbei können aber bei solchen Zusätzen secundäre Störungen auftreten, deren Natur noch nicht bekannt ist und über die die Theorie keinen Aufschluss giebt. So ändert auch ein Zusatz von Nichtelektrolyten die Oberflächenspannung. Wie Hr. Craw in einer demnächst erscheinenden Arbeit zeigt, bekommt man durch Zusatz von Hydrochinon, Phenol, Zucker, Glycerin zum Elektrolyt starke Aenderungen der Capillarspannung Quecksilber/Elektrolyt. Doch sind in diesem Fall immer relativ grössere Quantitäten nötig, um eine Wirkung zu erhalten. Wir können also von einem elektrischen Einfluss nur dann sprechen, wenn ein minimaler Zusatz eine deutliche Aenderung der Capillarspannung hervorruft. Oder kurz gesagt: Das specifische Moment der elektrischen Wirkung eines Zusatzes liegt in seiner Kleinheit.

---

1) W. Nernst, Ueber Berührungselektricität, Beilage zu Wied. Ann. 1896, Heft 8.

Im vorliegenden Falle sind Oberflächenspannungsmessungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel ausgeführt und der Einfluss eines zwischen beiden verteilten Elektrolyten beobachtet. Bevor ich nun auf die nähere Besprechung eingehe, will ich kurz die Versuchsanordnung beschreiben und die gefundenen Zahlen mitteilen.

Die angeführten Werte sind mittels der Steighöhenmethode gefunden und nach der Formel

$$\alpha = \frac{r}{2} h (s_W - s_B)$$

berechnet, worin  $r$  den Radius der Capillare,  $h$  die Steighöhe,  $s_W$  und  $s_B$  die specifischen Gewichte der wässerigen bez. der Benzolphase bedeutet. Wegen des kleinen Wertes von  $(s_W - s_B)$  konnte  $r = 1,242$  mm gewählt werden, was für das Reinhalten der Röhre sehr angenehm war. Die Versuchsanordnung bestand darin, dass die Capillare ganz in der Flüssigkeit untergetaucht wurde, und die dann entstandene Niveaudifferenz mit einem Fernrohr an einer auf die Röhre eingeritzten Scala abgelesen wurde. Die Capillare war an einem Platinbügel aufgehängt und es konnte durch Heben und Senken leicht erreicht werden, dass der Meniscus bei den verschiedenen Messungen immer an derselben Stelle der Röhre war. Nebestehende Figur zeigt die Versuchsanordnung. Wurde der Apparat nicht benutzt, so stand er unter Kaliumbichromat. Die kräftig geschüttelten Lösungen standen einige Stunden in einem grossen Gefäss mit Wasser, bis sie sich vollständig geklärt. Die Versuchstemperatur betrug  $15-16^\circ$ . Die specifischen Gewichte sind mit der Mohr'schen Waage auf vier Decimalen bestimmt. Sämtliche mitgeteilten Zahlen beziehen sich auf Benzol und Wasser. Einige Messungen für Nitrobenzol und Wasser zeigten sehr kleine Effecte und wurden daher nicht weiter ausgedehnt.

In den Tabellen bedeuten  $c$  die Normalconcentrationen,  $\alpha$  die Werte der Oberflächenspannungen in C.G.S.



Reines Wasser, Benzol,  $\alpha = 32,3$ .

## Essigsäure, Benzol.

$c$	$\alpha$
0,00046	32,0
0,005	31,9
0,01	30,9
0,105	30,1
0,207	29,6
0,4	28,0
0,9	25,8
1,8	21,0

## HCl, Benzol.

$c$	$\alpha$
0,009	32,0
0,042	31,9
0,1	31,8
0,29	31,8
0,47	31,5

## NaOH, Benzol.

$c$	$\alpha$
0,00044	32,1
0,0017	31,7
0,0183	31,0
0,07	26,0
0,19	21,1
0,27	20,6

NH<sub>3</sub>, Benzol.

$c$	$\alpha$
0,0096	31,9
0,019	31,4
0,12	29,7
0,21	28,9
0,5	27,3

## Natriumacetat, Benzol.

$c$	$\alpha$
0,0044	32,1
0,049	32,4
0,14	32,4
0,42	32,4
0,71	32,5

## NaCl, Benzol.

$c$	$\alpha$
0,0057	32,0
0,064	31,9
0,18	31,8
0,35	31,9

## Pikrinsäure, Benzol.

$c$	$\alpha$
0,00041	31,8
0,0019	31,4
0,0035	31,2
0,011	29,6
0,021	27,8

Essigsäure mit NaOH, Benzol.

c Essigs.	c NaOH	$\alpha$
0,005	0,085	29,0
0,01	0,088	29,3
0,048	0,086	29,5
0,064	0,090	30,9
Spur alkalisch		31,6
Umschlag		32,3
Spur sauer		31,8
0,075	0,051	31,7
0,098	0,081	30,5

Essigsäure mit  $\text{NH}_3$ , Benzol.

c Essigs.	c $\text{NH}_3$	$\alpha$
0,009	0,21	29,6
0,043	0,19	28,7
0,16	0,20	28,7
Spur alkalisch		28,6
Umschlag		28,5
Spur sauer		30,3
0,20	0,13	30,5
0,20	0,02	30,3

HCl mit NaOH, Benzol.

c NaOH	c HCl	$\alpha$
0,11	0,0075	31,2
0,11	0,071	31,7
Spur alkalisch		31,5
Umschlag		32,3
Spur sauer		31,9
0,067	0,11	31,7
0,01	0,11	31,3

HCl mit  $\text{NH}_3$ , Benzol.

c $\text{NH}_3$	c HCl	$\alpha$
0,11	0,0072	29,9
0,11	0,08	30,0
Spur alkalisch		28,7
Umschlag		26,7
Spur sauer		29,7
0,066	0,11	31,1
0,009	0,11	31,6

Pikrinsäure mit  $\text{NH}_3$ , Benzol.

c Pikrinsäure	c $\text{NH}_3$	$\alpha$
0,015	0,005	26,6
0,014	0,010	26,2
Spur sauer		25,7
Umschlag		25,5
Spur alkalisch		28,1
0,0083	0,015	28,7
0,0013	0,015	29,7

Verteilt man einen Elektrolyten zwischen zwei Lösungsmitteln, so wird sich an der Grenzfläche, wenn den Ionen eigene Teilungskoeffizienten zugeschrieben werden, eine Doppelschichte ausbilden.<sup>1)</sup> Diese Doppelschichte wirkt nun nach der Helmholtz'schen Theorie erniedrigend auf die Ober-

1) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 9. p. 137. 1892.

flächenspannung, denn die gleichnamigen Elektricitäten auf beiden Seiten dieser elektrischen Belegungen werden wegen der elektrostatischen Abstossung die Fläche zu dehnen suchen und daher die zusammenziehende Wirkung der Capillarspannung verkleinern.

Wie die angeführten Zahlen zeigen, beobachtet man für die Verteilung von Säuren und Basen die stärkste Einwirkung, wie für NaOH,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , Pikrinsäure, während die Neutralsalze nur geringen Einfluss zeigten. Die Zahlen für  $\text{CH}_3\text{COONa}$  und NaCl sind fast constant. Man kann dies vielleicht auf eine spezifische Wirkung der H- und OH-Ionen zurückführen, dass es gerade die Wasserstoff- und Hydroxylionen sind, welche hauptsächlich zur Ausbildung der Doppelschichte beitragen. Auf diese Vermutung hin wurden Versuche angestellt, bei welchen eine Säure durch eine Base allmählich neutralisirt wurde. Und da zeigte sich wirklich, dass der Neutralisationspunkt ein Extremum war. Bei der Neutralisation von Essigsäure durch NaOH zeigte sich ein ausgesprochenes Maximum und geringe Zusätze in der einen oder anderen Richtung bewirkten eine deutliche Depression. Aehnliche Resultate bei den anderen Versuchsreihen — bei Pikrinsäure mit  $\text{NH}_3$  ist das Extremum besonders deutlich. Spurenhafter Zusatz von  $\text{NH}_3$  bringt die Oberflächenspannung von 25,5 auf 28,1. Wir haben hier also einen solchen Fall, der wie oben erwähnt, ein Kriterium bezüglich der elektrischen Natur zulässt. Aehnlich wie beim Fall Hg/Calomel ein minimaler KCN-Zusatz starke Wirkung auf die Oberflächenspannung hat, ebenso hier der Einfluss kleiner Beimengungen beim Neutralisationspunkt. Gerade bei dem Punkt tritt das Maximum der Wirkung auf, bei dem der Zusatz eine starke Aenderung der Ionenconcentration hervorruft.

Der elektrische Charakter des Phänomens ist dadurch wahrscheinlich gemacht.

Für Pikrinsäure mit NaOH konnte ich trotz aller Vorichtsmaassregeln keine constante Einstellung erzielen. Ich beobachtete hier eine starke Nachwirkung auf die Oberflächenspannung. So fiel die Steighöhe in einer halben Stunde von 44,1 mm auf 35,9 mm, wobei man das Sinken im Fernrohr deutlich sehen konnte. Doch machte der Meniscus bei ver-

schiedenen Versuchen nicht an derselben Stelle Halt, sodass, wie gesagt, kein übereinstimmendes Resultat erhalten wurde.

Es wurden nun noch einige

#### Versuche mit dem Capillarelektrometer

gemacht. In der Literatur fand ich Angaben, dass sich M. Krouchkoll<sup>1)</sup> mit Versuchen beschäftigt hat, durch Stromdurchgang Aenderung der Capillarspannung an der Grenzfläche von Aether Wasser zu erhalten. Krouchkoll findet für Urannitrat Effecte und sucht sie durch directe Polarisirung der Grenzschichte zu erklären, für das Ausbleiben der Wirkung für gewisse Substanzen fehlt dann die plausible Deutung, wie ich sie im Folgenden zu geben hoffe.

An der Grenzfläche zweier Lösungsmittel treten bei Stromdurchgang infolge der verschiedenen Ueberführungszahlen Concentrationsänderungen von  $n_1 - n_2$  Grammäquivalenten pro F. auf, wie Nernst und E. H. Riesenfeld gezeigt hat.<sup>2)</sup>  $n_1$  und  $n_2$  sind die Ueberführungszahlen des Elektrolyten bezüglich des Kation im ersten und zweiten Lösungsmittel. Ich füllte nun in ein Capillarelektrometer von der bekannten Form mit horizontaler Capillare Benzol und Wasser, zwischen denen ein Elektrolyt verteilt war, die wässrige Phase natürlich an Stelle des Quecksilbers. An die Enden wurden 220 Volt angelegt und es passirte dann ein, wenn auch wegen des enormen Widerstandes des Benzols, minimaler Strom das Elektrometer. An dem Meniscus in der Capillare trat nun eine Concentrationsänderung des gelösten Stoffs auf und es war zu erwarten, dass bei denjenigen Substanzen ein Effect bemerkbar sein werde, bei denen eine Concentrationsänderung einen Einfluss auf die Oberflächenspannung hat. Diese Vermutung zeigte sich als zutreffend. Bei Natriumacetat, NaCl und HCl war kaum ein Effect zu constatiren, bei NaOH erhielt ich 1,7 cm in 10 Min., für Pikrinsäure 1,8 cm und für Essigsäure etwas weniger. Beim Commutiren wanderte der Meniscus wieder zurück. Wir haben es hier also mit einem reversiblen Process zu thun, so wie beim gewöhnlichen Capillarelektrometer. Nur ist die

1) M. Krouchkoll, Ann. de chim. et phys. (6) 17. 1889.

2) W. Nernst u. E. H. Riesenfeld, Ann. d. Phys. 8. p. 600. 1902.

Empfindlichkeit eines solchen aus zwei Lösungsmitteln construirten Elektrometers sehr klein. Es waren 220 Volt und Minuten notwendig, um einen deutlichen Einfluss zu constatiren. Doch waren die Effecte da und liessen sich vorher-sagen.

Eine zweite Versuchsanordnung bestand darin, dass ich einen Benzoltropfen in einer Capillare wandern liess.<sup>1)</sup>

Schickt man einen Strom durch einen Benzoltropfen, so wird an der einen Trennungsfläche eine Concentrationsvermehrung, an der anderen eine Concentrationsverminderung auftreten, und als Begleiterscheinung eine Verkleinerung bez. Vergrößerung der Oberflächenspannung. Da die Grenzflächen nach entgegengesetzten Seiten gekrümmt sind, werden sich die Kräfte addiren und eine Bewegung des Tropfens in der Capillare resultiren. Nach den oben entwickelten Ansichten war, ähnlich wie beim Elektrometer, für die Substanzen die grösste Wirkung zu erwarten, bei welchen eine Concentrationsänderung von grossem Einfluss auf die Oberflächenspannung war. Ein Benzoltropfen mit NaCl oder Na etc. zeigte nur eine minimale, kaum bemerkbare Bewegung, während ein Tropfen mit NaOH, Pikrin- oder Essigsäure lebhaft nach einer Seite getrieben wurde. Beim Commutiren änderte sich die Bewegungsrichtung. Wenn man diese Capillaritätserscheinungen zu Hülfe nimmt, kann man auch leicht die sonst unerklärliche Thatsache des Umkehrens der Tropfen erklären. Die Oberflächenspannung hängt von so kleinen Zufälligkeiten und störenden Einflüssen ab, dass leicht eine Verschiedenheit auf beiden Grenzflächen eintreten kann. So bemerkte ich bei einem Versuch mit Essigsäure, dass die dünne Schichte zwischen Glaswand und Benzoltropfen (der Benzoltropfen liegt gleichsam im Nebenschluss)

1) Wanderung von suspendirten Theilchen sind von Quincke, Dorn u. A. von anderen Gesichtspunkten aus beobachtet worden. Die Endosmose, um welche es sich bei den Versuchen der eben Genannten handelt, wird in meinem Fall von anderer Grössenordnung sein. Es wäre sonst unverständlich, weshalb ein Benzoltropfen in HCl eine kaum merkliche, in NaOH aber eine sehr starke Bewegung zeigt. Vgl. auch A. Coehn, Wied. Ann. 64. p. 217. 1898, der die Bewegung der Tropfen nach seiner Regel zu erklären sucht, wonach sich Stoffe mit höherer Dielektricitätsconstante positiv bei Berührung mit Stoffen von niederer Dielektricitätsconstante laden.

durch den Stromdurchgang so verändert wurde, dass das Benzol die Wand nur unvollkommen benetzte.

#### Zusammenfassung der Resultate.

Die Oberflächenspannung an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel wird durch Verteilung eines Elektrolyten beeinflusst, und ich glaube gezeigt zu haben, dass dieser Einfluss mindestens zum Teile elektrischer Natur ist. Bei Neutralisationsvorgängen einer Säure durch eine Base ist der neutrale Punkt ein ausgezeichneter Punkt, bei welchem ein sehr kleiner Zusatz in der einen oder anderen Richtung eine relativ starke Aenderung der Oberflächenspannung hervorruft.

In einem mit zwei Lösungsmitteln aufgebauten Capillarelektrometer und bei suspendirten Tropfen konnten ebenfalls Aenderungen der Oberflächenspannung vorausgesagt und nachgewiesen werden.

Es scheint jedoch zur Zeit nicht möglich, über Grösse und Richtung dieser Potentialdifferenzen aus den beobachteten Aenderungen der Capillarspannung etwas Sicheres zu sagen.

Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, Hrn. Prof. Nernst, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, für seine rege Theilnahme und fördernde Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Phys.-chem. Inst. d. Univ., im Juni.

(Eingegangen 24. Juni 1902.)

### 8. *Beinflussung des elektrischen Funkens durch Elektrisierung; von Ernst Lecher.*

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Klasse 111. Abt. IIa. März 1902.)

Beim Durchgange der Elektrizität durch Gase sind so zahlreiche Umstände maassgebend, dass wir trotz vieler und vorzüglicher Forschungen selbst von den einfachsten Funkenentladungen in Luft uns kein befriedigendes Bild ausdenken können. Die Vorstellung, dass für eine bestimmte elektrische Spannung das Dielektricum der Luft gleichsam bricht, zeigt sich beim genaueren Studium minder einfach als auf den ersten Blick, weil zu vielerlei Factoren für diese „dielektrische Stärke“ oder „elektrische Festigkeit“ bestimmend sind.

Im Folgenden soll nun ein neuer derartiger Factor besprochen werden, auf dessen Vorhandensein, wie ich glaube, noch nicht hingewiesen worden ist. Ich elektrisire nämlich die in atmosphärischer Luft arbeitende Funkenstrecke eines Inductoriums mittels einer zweiten Elektrizitätsquelle.

#### Versuche mit dem Funken eines Inductoriums.

Ein mittelgrosser Ruhmkorff mit Neef'schem Hammer wird durch vier Accumulatoren gespeist.  $R$  (Fig. 1) sei die Secundärspule desselben,  $F$  die Funkenstrecke. Ueberdies führen zu den beiden Polen des Inductoriums zwei nasse Schnüre  $a, a'$  (in Kautschukröhrchen eingekittet), je 60 cm lang. Dieselben sind gemeinsam mit einem Pole  $P$  einer vierplattigen Voss'schen Influenzmaschine verbunden. Der andere Pol  $P'$  der Influenzmaschine ist zur Erde abgeleitet. Dadurch wird erreicht, dass beide Funkenelektroden unabhängig von der Ruhmkorffschwingung gemeinsam auf eine positive oder negative Potentialdifferenz gegenüber der Luft des Schlagraumes gebracht werden können.

Die Ladung durch die nassen Schnüre gleicht wohl eventuelle Potentialschwankungen der Influenzmaschine ganz aus. Diese Schnüre sind ferner als Nebenschluss der Ruhmkorffentladung von so grossem Widerstande, dass der Funke in  $F$  darunter kaum leidet.<sup>1)</sup>

*Versuch 1.* Die beiden Elektroden bei  $F$  seien weit über die Schlagweite hinaus auseinandergezogen; es ist also keine Möglichkeit einer Funkenbildung gegeben.

Wenn der Ruhmkorff unthätig ist und die Influenzmaschine allein gedreht wird, sodass die ganze Secundärspule und die Elektroden durch die beiden nassen Schnüre  $a$ ,  $a'$

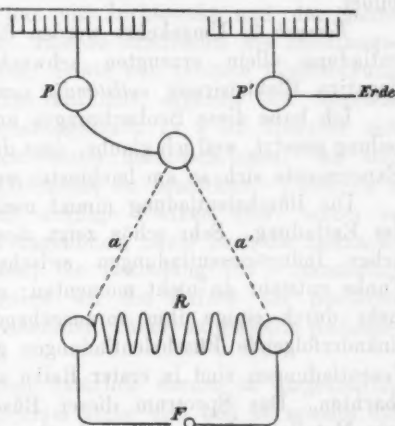


Fig. 1.

hindurch mit positiver oder negativer Elektrizität geladen sind, so zeigen sich im verdunkelten Zimmer sehr schwache Lichtpunkte und -büschel. Ist andererseits die Influenzmaschine unthätig und wirkt nur der Ruhmkorff allein, so zeigen sich an der positiven Elektrode und am positiven Zuleitungsdrahte sehr schwache Lichtbüschel. Sowie Ruhmkorff und Influenzmaschine gleichzeitig arbeiten, werden durch eine positive Elektrisierung der Secundärspirale die durch Ruhmkorffentladung allein erzeugten Büschel der positiven Elektrode und ihrer Zuleitung *über-raschend verstärkt*. Durch dieses gleichzeitige Zusammenwirken der vom Inductorium und von der Influenzmaschine gelieferten positiven Elektrizität wird die Gesamtspannung des positiven Drahtes gegen die umgebende Luft grösser. Vielleicht wird überdies durch die (auch während der Pausen des Inductoriums gelieferte) positive Elektrizität der Influenz-

1) Verwendet man statt der nassen Schnüre zwei Drosselspulen, so wird der Funke zu sehr geschwächt.

maschine die dielektrische Festigkeit der Luft für positive Entladungen so geschwächt, dass die Büschelentladungen des Inductoriums leichter einsetzen können. Ueber den Anteil dieser beiden Ursachen habe ich mir bisher noch keine Meinung gebildet.

*Versuch 2.* Umgekehrt werden die durch die Inductions-entladung allein erzeugten schwachen Lichtbüschel durch negative Elektrisirung *vollständig zum Verschwinden gebracht*.

Ich habe diese Beobachtungen an die Spitze meiner Mittheilung gesetzt, weil ich glaube, dass die später zu schildernden Experimente sich so am leichtesten werden überblicken lassen.

Die Büschelentladung nimmt meistens grossen Anteil an der Entladung. Sehr schön zeigt dies Walter<sup>1)</sup> an gewöhnlichen Inductionsentladungen zwischen Platinspitzen. Der Funke entsteht da nicht momentan; es muss sein Weg vielmehr durch einige ihm vorausgehende und stossweise aufeinanderfolgende Büschelentladungen gebahnt werden. Diese Vorentladungen sind in erster Reihe am positiven Pol zu beobachten. Das Spectrum dieser Büschelentladungen enthält kein Metall; es lässt sich auch chemisch in demselben keine Spur von Elektrodenmaterial nachweisen.<sup>2)</sup> Es sind solche Büschelentladungen elektrische Vorgänge in Gasen, welche in der Nähe der positiven Elektrode in immer wachsender Grösse einigemal einsetzen müssen, bevor eine Entladung die ganze Funkenstrecke überspringt.

Wenn ich daher durch positive oder negative Elektrisirung diese Büschelentladungen, das Vorstadium des Funkens, beeinflussen kann, so wird auch die Entladung selbst sich durch Elektrisirung ändern müssen. Besonders auffallende Resultate sind nach dem Gesagten wohl immer dann zu erwarten, wenn der positive Teil mit seiner Büschelentladung durch die Versuchsanordnung sehr begünstigt erscheint. Darum wählte ich nach Cook eine kugelförmige Kathode und eine mässige stumpfe Anode.<sup>3)</sup>

*Versuch 3.* In Fig. 2 sind die beiden Elektroden in natürlicher Grösse gezeichnet. Die Elektrode *e* ist für die Entladung

1) B. Walter, Wied. Ann. 66. p. 636. 1898; 68. p. 776. 1899.

2) E. H. Cook, Phil. Mag. (5) 47. p. 40. 1899.

3) l. c. p. 43.

des Inductoriums Anode, die Kugel  $f$  Kathode. Die Entfernung sei zunächst so, dass kein Funke überspringt, etwa  $4\frac{1}{2}$  bis 5 cm.

Arbeitet das Inductorium allein, so gehen von  $e$  Büschel aus, an  $f$  zeigt sich nur ein Lichtpunkt und der ganze Zwischenraum ist dunkel. Ebenso erscheinen die Zuleitungsdrähte von  $e$  und  $f$  dunkel. Sowie nun positive Elektrisierung durch die Influenzmaschine hinzutritt, ergeben sich folgende Veränderungen: Der Zuleitungsdraht zu  $e$  ist übersät mit Büscheln, die nach allen Seiten herausschiessen. An der Kathodenzuleitung ist fast nichts zu bemerken. Zwischen  $e$  und  $f$  springen plötzlich kräftige Funken über, wobei es scheint, als ob im ersten Augenblick, bevor noch die zickzackförmigen Funken einsetzen, die Entladung von  $e$  momentan nach aussen böge. Stellen wir die Zufuhr der positiven Elektrizität ab, so ist wieder der früher dargestellte Anfangszustand vorhanden.

Dieser Versuch gelingt natürlich ebenso in umgekehrter Reihenfolge. Das Inductorium stehe still und es arbeite die Influenzmaschine allein. Von der Anode  $e$  geht nur ein schwaches Büschel aus, ebenso an einigen Stellen der Zuleitungsdrähte. Setzt nun das Inductorium auch ein, so beginnt plötzlich das Funkenspiel zwischen  $e$  und  $f$ ; längs der ganzen Anodenzuleitung treten zahlreiche Büschel auf, während jene an der Kathodenleitung verschwinden.

*Versuch 4.* Es sei zunächst die Intensität des primären Stromes des Inductoriums so, dass zwischen  $e$  und  $f$  (in einer Entfernung von etwa  $3\frac{1}{2}$  cm) eben noch ein kräftiger Funke überspringt; an den Zuleitungsdrähten ist dann nichts zu sehen. Sowie negative Elektrizität von der Influenzmaschine zugeleitet wird, löscht der Funke sicher aus, und man bemerkt nur ein schwaches Leuchten des negativen Zuleitungsdrahtes.

Die Experimente 3 und 4 gelingen auch sehr schön, wenn man die Kathode an die innere Belegung einer kleinen Leydnerflasche anlegt, deren äussere Belegung zur Erde abgeleitet ist.

Beide Versuche lassen sich in verschiedenster Weise umgestalten, ich bescheide mich aber, nur die typisch wichtigen Fälle wiederzugeben.

*Versuch 5.* Die beobachteten Wirkungen zeigten sich auch, wenn die Funkenstrecke von einem Glaszylinder umgeben war, wodurch eine Aenderung der Funkenverzögerung durch ultraviolette Zustrahlung von aussen unmöglich war. Dabei war aber, um die Wirkung der Glaswand zu schwächen, der primäre Strom und die Funkenstrecke viel kleiner als in dem oben geschilderten Beispiel. Oeftere Wiederholung dieses Versuches ist zu vermeiden, weil die Glaswand Ladungen annimmt.

*Versuch 6.* Bisher haben wir die Ausbildung des positiven Büschels durch die Elektrodenform begünstigt. Uebertreibt man aber diese Begünstigung des positiven Entladungsanteiles, indem man z. B. nach Toepler<sup>1)</sup> als Kathode einen Halbleiter, eine Schiefertafel, wählt, so werden die positiven Büschel der Inductionsentladung so stark, sodass die von mir geübte Elektrisirung der Funkenstrecke mittels Influenzmaschine in ihrer Wirkung minder auffallend wird. Aus ebendemselben Grunde versagten die Erscheinungen auch bei zu starken Inductionsströmen mit einem Kohl'schen Inductorium von 40 cm Schlagweite.

Eine weitere Complication tritt dadurch ein, dass durch Elektrisirung mittels Influenzmaschine auch längs der Zuleitungsdrähte die Büschelbildung begünstigt oder gehemmt wird. Dadurch ist die Isolirung der Zuleitungsdrähte des secundären Inductionsstromes gegen die Luft von Fall zu Fall geändert. Sorgfältige Umhüllung der Zuleitungsdrähte mit Glasröhrchen und Umgeben der blanken Klemmschrauben mit Guttaperchahüllen machen daher Versuche 3 und 4 besser. Ganz vermeiden lässt sich aber diese Fehlerquelle nicht, welche mir die folgenden Versuchsergebnisse zu erklären scheinen.

*Versuche 7 und 8.* Macht man die stumpfe Spitze *e* zur Kathode und die Kugel *f* zur Anode, so bemerkt man immer noch eine Förderung des Funkens durch positive Elektrizität und eine Hemmung durch negative.

Die Erscheinungen sind aber minder auffallend als in 3 und 4, ja sie versagen sogar manchmal bei positiver Elektri-

1) M. Toepler, Habilitationsschrift, p. 31. Leipzig, J. A. Barth, 1900.

sirung der Funkenstrecke. Die am Anodenzuleitungsdrahte auftretenden Büschel sind nämlich hier besonders kräftig, und dieser Nebenschluss (mit eventueller Rückentladung durch den Ruhmkorff) schwächt die Wirkung.<sup>1)</sup>

Umgekehrt hebt eine negative Elektrisierung alle durch Ausströmung in die Luft eingeleiteten Nebenschlüsse auf, und die Schwächung des Funkens ist weniger markant, weil die bessere Zuleitung die Hemmung des Funkens durch die negative Elektrisierung zum Teil ausgleicht.

**Versuch 9.** Springt der Inductionsfunke zwischen zwei Kugeln (1 cm Durchmesser) über, so verstärkt sowohl positive, als auch negative Elektrisierung den Funken. Hier dürfen wohl schon elektrische Schwingungen die Einseitigkeit der Entladung stören.

#### Versuche mit dem Funken eines Wehneltunterbrechers.

Es wurde durch einen Rheostaten hindurch der Strom von 30 Accumulatoren mittels eines Wehneltunterbrechers in einen kleinen Transformator geleitet. Die Verbindung der Secundärspule mit den Elektroden *e*, *f* und mit den feuchten Schnüren *a a'* geschah genau wie in Fig. 1.

**Versuch 10.** Analogon mit dem Versuch 1. Die spitze Anode *e* und die kugelförmige Kathode *f* waren in einer Entfernung von etwa 2,5 cm. Zunächst stehe die Influenzmaschine still und der primäre Strom werde durch den Rheo-

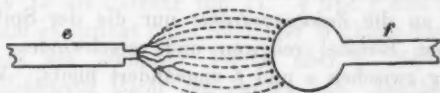


Fig. 2.

staten so eingestellt, dass sich im Dunkeln folgende Erscheinung zeigt (vgl. Fig. 2). An der Anode *e* sitzen etwa vier Lichtstiele, je  $\frac{1}{4}$  cm lang, auf, und auf diesen die Ver-

1) Dies erscheint mit Rücksicht auf die Versuche von Trowbridge (Phil. Mag. (5), 46. p. 243. 1898) sehr verständlich. Dieser Forscher bekam bei Entladungen von 1,200 000 V. durch seine Büschel überall directen Nebenschluss. Eine Andeutung dieser Wirkung muss natürlich schon bei viel tieferen Spannungen auftreten.

ästelungen. Der Mittelraum ist schwach blau und rechts an der Kugel sieht man etwa 10 Lichtpunkte ohne Stiele (manchmal, in Intervallen von etwa 10 Sekunden zucken ganz schwache Fünkchen auf). Mechanisches Anblasen der Funkenstrecke ändert die Erscheinung kaum. Tritt nun auch noch die Influenzmaschine in Thätigkeit und führt der Secundärspule samt Funkenstrecke positive Electricität zu, so ist der anodische Zuleitungsdraht voll Büschel, im Elektrodenraume selbst werden die Büschelstiele links viel länger, die Büschel selbst gehen trichterförmig nach aussen, der Querdurchmesser des blauen Lichtes wird grösser, die ganze, früher mehr ovale Erscheinung wird kugelförmiger.

Nun beschreibe ich eine *merkwürdige Erscheinung*. Nähert man eine in der Hand gehaltene Bleistiftspitze oder eine andere geerdete Spitze dem Entladungsraume *ef* auf etwa 25 cm, so wird dieser Raum plötzlich ganz dunkel, an der Bleistiftspitze selbst zeigt sich ein kleiner, sehr schwacher Lichtpunkt. Nähert man von entgegengesetzter Seite eine zweite Spitze, so ändert sich die Erscheinung kaum, sodass wir wohl nicht von der Wirkung eines elektrischen Windes im gewöhnlichen Sinne sprechen dürfen, wie denn auch mechanisches Blasen keine Aenderung hervorbrachte. Schiebt man zwischen Bleistiftspitze und Funkenstrecke eine Glas- oder Metallplatte, so verschwindet die Wirkung. Nähern des Fingers oder einer geerdeter Kugel auf etwa 10 cm ist ohne Einfluss.

Erwähnenswert erscheint mir auch, dass beim Annähern der Spitze an die *Zuleitungsdrähte* nur die der Spitze gegenüberliegenden Büschel reagiren und verschwinden, indes die Erscheinung zwischen *e* und *f* ungeändert bleibt. Wir haben es also hier nicht mit einer Wirkung auf das Gesamtpotential der Secundärspule, sondern nur mit einem rein localen Effecte zu thun. Es erscheint mir unwahrscheinlich, dass eine ultraviolette Strahlung des Lichtpunktes an der Bleistiftspitze die Ursache der Erscheinung sein kann, da sich ein zu bestimmter, von der Spitze ausgehender activer Raum in Form eines Kegels ergibt, wie ein solcher ja auch anderweitig zu wiederholten Malen als Spitzenwirkungsgebiet beschrieben wurde. Ob die Bleistiftspitze oberhalb oder unterhalb oder seitlich der Funkenstrecke steht, ist gleichgültig, wenn sie nur gegen *ef* gerichtet ist.

Bei zu starkem Nähern auf 2 cm wird ein Teil der Entladung in die Spitze abgelenkt.

*Versuch 11.* Schiebt man  $e$  und  $f$  etwas näher (die Influenzmaschine stehe still und es arbeite nur der Wehnelt-unterbrecher), so wird die in Fig. 2 dargestellte Erscheinung kräftiger, bleibt aber nur im Dunkeln sichtbar. Jetzt lässt Zuführung von positiver Elektrizität plötzlich einen kräftigen (natürlich auch im Tageslichte sichtbaren) Funken überspringen. Das Nähern einer geerdeten Spitze löscht den Funken aus. Dieser Versuch schien mir besonders gut mit einer abgestumpften Kohlenspitze als Anode  $e$  zu gelingen, wiewohl ich sonst keinen besonderen Einfluss des Elektrodenmaterials fand. *Man zündet also durch Zufuhr von positiver Elektrizität den Funken an, indes Annäherung einer geerdeten Spitze denselben auslöscht.*

Diese Versuche sind sehr prompt und sicher; capriciös ist die Wirkung der Spitze nur insofern, als ich manchmal bis auf 20 cm an  $ef$  herangehen musste, während ich auch oft schon aus Entfernungen von 45 cm schöne Wirkungen erzielte.

*Versuch 12* als Umkehr von 10. Die in Fig. 2 geschilderte Entladungsform wird, wenn durch  $aa'$  negative Elektrizität zugeführt wird, ausgelöscht, während die Annäherung einer geerdeten Spitze wieder die alte Erscheinung auftreten lässt.

*Versuch 13* als Umkehr von 11.  $e$  und  $f$  sind auf 1,5 cm genähert, und es springt unter alleiniger Wirkung des Wehnelt-unterbrechers ein lebhafter Funke über.<sup>1)</sup> *Zuführung von negativer Elektrizität löscht den Funken aus, Annäherung einer geerdeten Spitze zündet ihn an.*

Auch hier wirkt die geerdete Spitze nur gegen die Funkenstrecke, nicht aber gegen die Zuleitung, selbst in ganz geringen Entfernungen (von 5 cm).

---

1) Für meine Anschauung, dass alles, was die Büschelentladung fördert, also die Potentialdifferenz der Spitze gegen die umgebende Luft steigert, auch die Entladung fördert, spricht die Thatsache, dass hier Erdung von Kathode die Funkenbildung unterstützt, Erdung der Anode die Funkenbildung hemmt.

Diese Resultate sind sehr sicher und leicht zu erhalten, aber wie bei den Ruhmkorffentladungen werden auch bei den Wehneltfunken die Ergebnisse etwas weniger verlässlich, wenn man die stumpfe Spitze zur Kathode und die Kugel zur Anode macht.

*Versuch 14.* Es sei also für die Wehneltentladung  $e$  Kathode und  $f$  Anode. Dann ist das Ergebnis der positiven Elektrisirung sehr unsicher. Doch möchte ich eher an eine Schwächung als an eine Verstärkung des Funkens glauben. Bei einer Elektrodenabstand von 1,8 cm erhält man ohne Elektrisirung einen flammenförmigen, nach aufwärts gekrümmten Lichtbogen. Mit positiver Elektrizität wird aus dem Lichtbogen ein gerader weisser Funke.

Eine geerdete Spitze muss bis auf eine Distanz von etwa 10 cm herangebracht werden, und dann erscheint der elektrische Funke in eine Reihe von roten Lichtbogen auseinandergeblasen.

*Versuch 15.* Zuführung negativer Elektrizität löscht oder schwächt den Funken. Lässt sich z. B. ein derartiger nicht elektrisirter Funke nicht ausblasen, so gelingt dies leicht, wenn der Funke negativ elektrisch ist.

Nähert man eine geerdete Spitze auf etwa 10 cm, so wird aus der gebogenen rötlichen Wehneltflamme ein gerader, weisslicher, sehr unscheinbarer Funke. Es sieht so aus, als ob hier durch das Nähern der Spitze die Aureole zum Verschwinden gebracht würde.

Versuche mit Kugelelektroden ergeben ähnliche Resultate.

Bei viel stärkeren Wehneltströmen ist der Einfluss der Elektrisirung auch vorhanden, aber derselbe scheint mir ganz anderer Natur zu sein. Es sieht so aus, als ob die Elektrizität aus dem Lichtbogen herausgeblasen würde. Da ja die umliegenden Leiter nicht symmetrisch liegen, ähnelt die Wirkung jener Erscheinung, wie sie durch mechanisches Anblasen erzeugt werden kann.

#### Schlussbemerkungen.

Alle die geschilderten Experimente lassen es wohl zweifellos erscheinen, dass die Elektrisirung einer Funkenstrecke, welche die Potentialdifferenz der einzelnen Elektroden gegen-

über dem Dielektricum ändert, auf die auftretenden Lichterscheinungen von allergrösstem Einflusse ist.

Leider lässt sich mit der in Fig. 1 geschilderten Anordnung das Inductorium nicht direct durch eine Influenzmaschine ersetzen, da infolge des Kurzschlusses durch die nassen Schnüre kein Funke zu stande kommt. Man müsste zwei ganz gleich gebaute, hintereinander geschaltete Influenzmaschinen zur Erzeugung des Funkens verwenden und die Zuleitung der Elektrisirung von einer grossen Maschine her in die Mitte dieser beiden Influenzmaschinen verlegen. Nur bei einer solchen Anordnung sind dann messende Versuche über die factisch erreichten Potentiale und Entladungsmengen anzustellen.

Das ganze Gebiet scheint mir manche Aehnlichkeit zu haben mit der Wirkung magnetischer Kräfte auf Entladungen, wie sie Precht<sup>1)</sup> geschildert. Vielleicht hat man es auch hier nur damit zu thun, dass durch Elektrisirung die eine Ionenart aus dem Entladungsraume hinausgeführt wird.

---

1) J. Precht, Wied. Ann. 66. p. 676. 1898.

(Eingegangen 2. Juli 1902.)

**9. Ueber den Einfluss von Becquerelstrahlen und elektrostatischen Feldern auf die Funkenentladung; von Mathias Cantor.**

§ 1. Wie die Herren Elster und Geitel<sup>1)</sup> gefunden haben, wird die Funkenentladung eines Inductoriums durch Becquerelstrahlen in ähnlicher Weise wie durch das ultraviolette Licht beeinflusst, doch soll dieser Einfluss von dem Material der Elektroden unabhängig sein. Gelegentlich einiger Versuche zur Demonstration dieser Wirkungen habe ich indes gefunden, dass die Funkenentladung zwischen Elektroden aus verschiedenen Metallen in sehr verschiedenem Maasse von den Becquerelstrahlen beeinflusst wird. So wurde zwischen Platinelektroden die Funkenentladung durch die Wirkung eines Radiumpräparates *stets ausgelöst*, während dasselbe Präparat *et. par. keine* Wirkung ausübte, wenn die Funkenstrecke aus Aluminium bestand.

§ 2. Damit der Einfluss, welchen das Material der Elektroden ausübt, deutlich hervortritt, ist es erforderlich, dass zur Funkenstrecke eine passend gewählte Capacität parallel geschaltet wird. Bei meinen Versuchen wurde die Funkenstrecke aus ca. 2 mm dicken, an den Enden abgerundeten Drähten gebildet und eine Leydener Flasche von 3900 cm, deren Belegungen mit der Secundärspule eines sie ladenden Inductors verbunden waren, benutzt. Um die Schlagweite zu ändern, wurde der Inductor mit verschiedenen starken Strömen erregt.

Die Becquerelstrahlen gingen von einem Radium-Bariumbromidpräparat aus, welches mir leihweise zu überlassen Hr. Dr. Giesel die Güte hatte. Es befand sich in einer flachen Hartgummikapsel, welche auf einer Seite durch ein Aluminium-

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **69**, p. 673. 1899.

blech verschlossen war. Vor dieses Aluminiumfenster wurde ein dicker Metallschirm geschoben, wenn die Becquerelstrahlen von der Funkenstrecke abgeblendet werden sollten. Es wurde die Funkenentladung bei einem Elektrodenabstand von 1 und 5 mm untersucht und in beiden Fällen ergab sich, dass das Radiumpräparat den Funken zwischen Platinelektroden noch in einem Abstand von 30 cm auslöste, dagegen auf die Entladung zwischen Aluminiumelektroden selbst in einer Entfernung von 5 cm keine deutliche Wirkung ausübte. Auch Elektroden aus Gold, Silber, Kupfer, Messing, Eisen erwiesen sich als empfindlich, aber in geringerem Grade als Platin. Das Verhalten der Becquerelstrahlen zeigt hier eine bemerkenswerte Uebereinstimmung mit dem des ultravioletten Lichtes, indem wie von E. Wiedemann und Ebert<sup>1)</sup> gezeigt worden ist, die Funkenentladung auch durch ultraviolettes Licht am stärksten zwischen Platinelektroden beeinflusst wird.

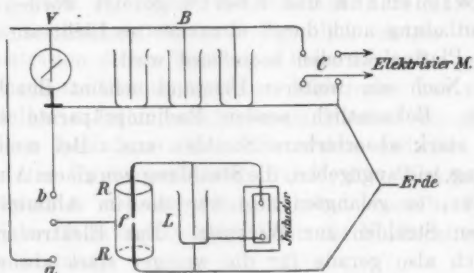
§ 3. Noch ein weiterer Umstand scheint Beachtung zu verdienen. Bekanntlich senden Radiumpräparate sehr verschieden stark absorbirbare Strahlen aus. Bei meinen Versuchen ging, wie angegeben, die Strahlung von einem Aluminiumfenster aus, es gelangten also nur die im Aluminium *nicht* absorbirten Strahlen zur Wirkung. Das Elektrodenmaterial erwies sich also gerade für die weniger stark absorbirbaren Strahlen von Einfluss. Hiernach war zu erwarten, dass die Verschiedenheit im Verhalten der Metalle noch deutlicher hervortreten würde bei einer Strahlung, welche vollständiger von dem stark absorbirbaren Anteil befreit wurde. Dies zeigte sich in der That bei den folgenden Versuchen, bei welchen eine 7 mm dicke Holzplatte in den Gang der Strahlen geschaltet wurde. Durch das Radiumpräparat wurde dann der Funke ausgelöst

zwischen Platinelektroden in einer Entfernung von	50 cm
„ Goldelektroden „ „ „ „	20 „
„ Silber-, Eisen-, Kupfer-, Messingelektroden in einer Entfernung von . . . .	8—12 cm
„ Aluminiumelekt. in einer Entfernung von	5 „
	keine deutliche Wirkung

1) E. Wiedemann u. H. Ebert, Wied. Ann. 35. p. 209. 1888.

§ 4. Aus den mitgetheilten Versuchen kann geschlossen werden, dass die Becquerelstrahlen die Funkenentladung in der folgenden Weise beeinflussen:

Durch die sehr stark absorbirbaren ( $\beta$ ) Strahlen, welche der Luft eine bedeutende Leitfähigkeit erteilen, wird die Funkenentladung *unabhängig* von der Natur der Elektroden ausgelöst. Werden die  $\beta$ -Strahlen ausgeschlossen und gelangen bloss die minder absorbirbaren  $\alpha$ -Strahlen an die Funkenstrecke, so wird durch diese die Luft nicht merklich verändert, dagegen werden diese Strahlen von den *Metallen in verschiedenem Maasse absorbirt* und der *Unterschied* in der Absorption bedingt, wenn auch vielleicht nicht ausschliesslich das verschiedene Verhalten der Elektroden aus verschiedenen Metallen.



§ 5. Die folgenden Versuche zeigen, dass die Funkenentladung auch durch ein elektrostatisches Feld in eigentümlicher Weise beeinflusst werden kann. Die obenstehende Figur giebt die erste Anordnung dieser Versuche.

Die Funkenstrecke  $f$ , aus 2 mm dicken Messingdrähten gebildet, ist durch eine Mikrometerschraube justirbar. Sie wurde mit der Secundärspule eines Inductionsapparates verbunden und ihr parallel die Leydener Flasche  $L$  geschaltet. Die Drähte  $f$  waren symmetrisch umschlossen von einem isolirten Messingrohr  $RR$  von 8 cm Länge und 2,6 cm Durchmesser. Dieses Rohr konnte durch den Umschalter  $ab$  mit den Belegungen einer Leydener Batterie  $B$  verbunden werden. Die äussere dieser Belegungen war ebenso wie einer der Drähte der Funkenstrecke dauernd an Erde gelegt, die innere konnte durch den Commutator  $C$  mit der Elektrisirmaschine verbunden

und durch diese auf ein positives oder negatives Potential geladen werden, dessen Höhe von dem Braun'schen Voltmeter  $V$  angegeben wurde. Die Funkenstrecke wurde so justirt, dass der Inductionsfunke eben *nicht* überschlug, die Drähte hatten dabei einen Abstand von 2,5 mm voneinander. Wurde dann das Rohr  $R$  über  $a$  mit der geladenen Batterie  $B$  verbunden, so setzte der Funke sogleich ein und erlosch, sobald das Rohr über  $b$  zur Erde geleitet wurde. Der Vorgang konnte in der gleichen Weise beliebig oft wiederholt werden.

Bis zu welcher Höhe das Potential auf dem Rohre gesteigert werden musste, um den beschriebenen Effect zu bewirken, hing von dem Vorzeichen der Ladung und der Empfindlichkeit ab, mit welcher die Funkenstrecke eingestellt werden konnte. Wenn der Unterbrecher des Inductoriums recht regelmässig functionirte, so genügte schon ein Potential von 1000 Volt, um die Auslösung des Funkens sicher beobachten zu können. Dabei ist zu bemerken, dass auch bei sehr viel höheren Potentialen, als bei den Versuchen zur Auslösung des Funkens benutzt wurden, im vollständig verdunkelten Raum niemals ein Glimmen oder Sprühen im Rohr wahrzunehmen war. —

Ganz ähnliche Resultate ergab eine abgeänderte Versuchsanordnung: Das Rohr  $R$  wurde entfernt, das ganze aus Funkenstrecke, Leydener Flasche, Inductor und den zu seinem Betriebe nötigen fünf Bunsenelementen bestehende System *isolirt* aufgestellt und mit der inneren Belegung der Leydener Batterie  $B$  verbunden, deren äussere Belegung an Erde lag. Durch Laden mit einer 20 plattigen Influenzmaschine konnte das Potentialniveau des Systems verändert werden. Die Höhe des Potentials auf dem System wurde aus der Schlagweite einer zweiten Funkenstrecke beurteilt, welche zur Leydener Batterie parallel geschaltet war.

Wenn der Abstand der Drähte  $f$  3,5 mm betrug, so schlug der Funke des Inductors nicht mehr über. Wurde dieser Abstand noch um 0,5 mm vergrössert und dann das ganze System bis zu einer Schlagweite von 7,5 mm *negativ* geladen, so setzte der Funke bei  $f$  sogleich ein und erlosch bei Entladung des Systems. Um denselben Effect bei *positiver* Ladung zu erzielen, musste das System bis zu einer Schlagweite von 10,5 mm geladen werden.

Noch weit deutlicher war die beschriebene Erscheinung zu beobachten, wenn statt des Inductors die grosse Influenzmaschine benutzt wurde. In diesem Falle war zu der im Rohre befindlichen Funkenstrecke  $f$  eine zweite  $F$  parallel geschaltet. Die beiden Kugeln der letzteren wurden mit der Influenzmaschine verbunden, eine derselben überdies dauernd an Erde gelegt, die andere durch einen Flüssigkeitswiderstand mit der inneren Belegung der Leydener Flasche  $L$  verbunden, welche sich durch die Funkenstrecke  $f$  entladen konnte.

$F$  wurde so justirt, dass der Funke *eben nicht* mehr bei  $f$ , sondern bloss bei  $F$  übersprang, solange  $R$  zur Erde geleitet war. Durch Laden des Rohres  $R$  konnte dann immer bewirkt werden, dass der Funke bei  $f$  ausgelöst wurde.

Es ergab sich, dass zur Auslösung des Funkens es wesentlich auf die *grösste* Potentialdifferenz zwischen dem Rohr und einer der Elektroden ankam.

So wurde beispielsweise bei einer Funkenlänge  $f = 1,5$  mm in einem Rohre von 50 mm Länge und 30 mm Durchmesser beobachtet, dass eine Ladung des Rohres auf

+ 5000 Volt  
oder - 1000 „

den Funken auslöste, wenn die Elektroden auf

+ 4000 Volt  
0

geladen waren. War dagegen das Potential auf den Elektroden

- 4000 Volt  
0

so musste das Rohr auf

+ 1000 Volt  
- 5000 „

geladen werden, um den Funken bei  $f$  auszulösen.

Diese Zahlen sind bloss näherungsweise richtig, exacte Messungen waren zunächst nicht beabsichtigt.

§ 6. Unter den angegebenen Versuchsbedingungen blieb die Potentialdifferenz der Elektroden, zwischen welchen der Funkenübergang stattfand, unverändert. Die Ladung bewirkte aber natürlich im allgemeinen eine Aenderung des Gefälles an den Elektroden. Den Verlauf des Gefälles bez. die Verteilung des Potentials exact zu berechnen erscheint mir nicht

durchführbar und es könnte zunächst die Auslösung des Funkens durch eine Steigerung des Gefälles an der Kathode in der Entladungsrichtung bedingt erscheinen. Da aber Ladungen von verschiedenem Vorzeichen denselben Effect ausüben, so darf wohl geschlossen werden, dass wesentlich das Gefälle des Potentials senkrecht zur Entladungsrichtung die Auslösung des Funkens bewirkt. Dann aber würden die Versuche eine bemerkenswerte Aehnlichkeit mit der Auslösung des Funkens durch das Licht erkennen lassen. Einem auf die Kathode normal auffallenden Lichtbündel entspricht ein elektrisches Feld von derselben Richtung wie das bei den angegebenen Versuchen benutzte. Die Stärke dieses Feldes in der Nähe der reflectirenden Elektrode wäre durch ihr Reflexionsvermögen, bez. von dem Eindringen des Lichtes in die Elektrode bedingt. Alle Versuche aber haben ergeben, dass von dem Eindringen des Lichtes das lichtelektrische Verhalten der Metalle wesentlich beeinflusst wird. Die besonders kräftigen Wirkungen des kurzwelligen Lichtes könnte auf das im allgemeinen geringe Reflexionsvermögen der Metalle für dieses Licht zurückgeführt werden.

Hrn. Dr. Giesel möchte ich auch an dieser Stelle für die Ueberlassung seines ungemein wirksamen Radiumpräparates meinen besten Dank sagen.

Strassburg, Physik. Inst., Juli 1902.

(Eingegangen 4. Juli 1902.)

## 10. Ueber ballistische Galvanometer mit beweglicher Spule; von H. Diesselhorst.

(Mitteilung aus der Physik.-Techn. Reichsanstalt.)

Bei der zunehmenden Verbreitung, welche die Galvanometer mit festem Magneten und beweglicher Spule infolge ihrer bequemen Handhabung und ihrer Unabhängigkeit von äusseren Störungen gefunden haben, werden praktische Regeln über ihre Verwendung zu ballistischen Messungen nicht ohne Interesse sein. Im Folgenden sollen einige Resultate, welche die Rechnung hierüber ohne weiteres liefert, zusammengestellt werden.<sup>1)</sup>

Um von einer bestimmten Anschauung auszugehen, wollen wir uns vorstellen, es sei ein Zeitintegral elektromotorischer Kraft zu messen, wie es z. B. von einer Inductionsspule geliefert wird. Von der Anwendung einer Multiplicationsmethode, wobei andere Gesichtspunkte in den Vordergrund treten, sehen wir ab. Um nun die Bedingungen herzuleiten, unter welchen das Instrument für die vorliegende Messung am brauchbarsten ist, müssen wir zunächst die Forderungen formuliren, welche wir an ein ballistisches Galvanometer stellen wollen.

I. Es muss möglich sein, den Umkehrpunkt scharf zu beobachten. Wenn grössere Ausschläge benutzt werden, darf deswegen die Zeitdauer bis zur ersten Umkehr nicht weniger als etwa 5 Sec. betragen.

II. Das Galvanometer muss nach dem Ausschlag in kurzer Zeit zur Ruhe kommen.<sup>2)</sup>

1) Armagnat giebt in den „Instruments et méthodes de mesures électriques“, 2. Aufl. Paris 1902 eine ausführliche Besprechung der Galvanometer auch für ballistische Messungen. Naturgemäss sind einige der folgenden Resultate darin enthalten, wie überhaupt, um einen in gewisser Hinsicht vollständigen Ueberblick zu haben, viel Bekanntes oder Selbstverständliches nochmals gesagt werden muss.

2) Diese Forderung ist zwar nicht unumgänglich nötig, um so weniger, als man die d'Arsonvalgalvanometer durch geeignetes Dämpfen mittels Kurzschluss sehr leicht zur Ruhe bringen kann. Indes erfordert

III. Der zeitliche Verlauf des Inductionsstosses soll die Grösse des Ausschlages nicht merklich oder wenigstens nur um einen hinreichend genau angebbaren Betrag beeinflussen.

IV. Die Empfindlichkeit soll gross werden.

Dabei ist keineswegs von vornherein gesagt, dass diese Forderungen vereinbar sind. Andere Fragen, wie z. B. nach der Constanz der Ruhelage, der Proportionalität des Ausschlages mit der Stromstärke bez. Elektrizitätsmenge, wollen wir hier nicht erheben. Die Berechtigung dazu geht aus dem Resultat hervor, indem sich zeigt, dass aus den oben aufgestellten Forderungen gewisse Regeln für die Anwendung des fertigen Galvanometers sich ergeben, die unabhängig sind von den zahlreichen übrigen Punkten, auf welche die Construction des Instrumentes Rücksicht zu nehmen hat.

Wir haben zuerst die in den aufgestellten Forderungen enthaltenen Grössen auszudrücken durch die Bestimmungsstücke des Galvanometers. Den Ausgangspunkt hierfür bildet die Differentialgleichung für gedämpfte Schwingungen:

$$(1) \quad K \frac{d^2 x}{dt^2} + p \frac{dx}{dt} + Dx = 0.$$

( $K$  Trägheitsmoment,  $p$  Dämpfungsmoment,  $D$  Directionskraft,  $x$  Ausschlagswinkel,  $t$  Zeit.)<sup>1)</sup>

Die Anfangsbedingungen ergeben sich aus der zu Grunde gelegten Versuchsform. Wenn das wirkende Zeitintegral elektromotorischer Kraft sehr schnell verläuft, d. h. ehe eine merkliche Verschiebung eingetreten ist, so bringt es eine ihm proportionale Anfangsgeschwindigkeit hervor. Bezeichnet  $H$  die Feldstärke,  $f$  die Windungsfläche der Spule und  $w$  den Gesamtwiderstand des Kreises, so ist die Anfangsgeschwindigkeit pro Einheit des Zeitintegrals (l. c. § 109) gleich  $Hf/Kw$ . Die Anfangsbedingungen zu (1) lauten also:

$$(1a) \quad \text{für } t = 0 \text{ ist } x = 0 \text{ und } \frac{dx}{dt} = \frac{Hf}{Kw}.$$

dies Aufmerksamkeit und Zeit, die meist auf andere notwendige Handgriffe verwendet werden muss. Zudem pflegen die meist vorhandenen Thermokräfte in dem Kurzschlusskreise eine andere Ruhelage herzustellen, als dem Hauptkreise entspricht.

1) Wir benutzen hier und im Folgenden thunlichst die Formeln und Bezeichnungen aus F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys. 9. Aufl. § 108.

## I. Ausschlagszeit.

Zur Abkürzung sei bezeichnet

$$(2) \quad T_0 = \pi \sqrt{\frac{K}{D}} \quad \text{und} \quad \varepsilon = \frac{2\sqrt{KD}}{p}.$$

$\varepsilon < 1$  entspricht dem aperiodischen und  $\varepsilon > 1$  dem periodischen Zustand.  $T_0$  ist die Schwingungsdauer des ungedämpften Systems. Im periodischen Zustand drücken sich Schwingungsdauer  $T$  und logarithmisches Decrement  $\Lambda$  durch  $\varepsilon$  und  $T_0$  so aus:

$$(3) \quad T = \frac{\varepsilon T_0}{\sqrt{\varepsilon^2 - 1}} \quad \text{und} \quad \Lambda = \frac{\pi}{\sqrt{\varepsilon^2 - 1}}.$$

Die Integration der Differentialgleichung (1) zeigt, dass  $dx/dt = 0$  wird, d. h. dass die Umkehr eintritt zur Zeit

$$(4) \quad t_1 = -\frac{\varepsilon}{\pi} \operatorname{lognat} F(\varepsilon) \cdot T_0,$$

wo die für gedämpfte Schwingungen charakteristische Function  $F(\varepsilon)$  folgendermaassen definiert ist:

$$(5) \quad F(\varepsilon) = \left( \frac{1 - \sqrt{1 - \varepsilon^2}}{1 + \sqrt{1 - \varepsilon^2}} \right)^{\frac{1}{2\sqrt{1 - \varepsilon^2}}} = e^{-\frac{1}{\sqrt{\varepsilon^2 - 1}} \cdot \operatorname{arctg} \sqrt{\varepsilon^2 - 1}}.$$

Der erste Ausdruck hat im aperiodischen, der zweite im periodischen Teil reelle Form. In der Figur auf p. 465 sind die Werte von  $t_1/T_0 = -\varepsilon/\pi \cdot \operatorname{lognat} F(\varepsilon)$  graphisch dargestellt.<sup>1)</sup> Als Abscissen sind für den periodischen Teil ausser den Werten von  $\varepsilon$  auch die des Dämpfungsverhältnisses  $k = e^\Lambda$  angegeben. Im Grenzfall der Aperiodicität ( $\varepsilon=1$ ) wird  $t_1 = T_0/\pi = 0,318 T_0$ . Mit wachsendem  $\varepsilon$  wächst  $t_1$  immer langsamer bis zum Grenzwert  $\frac{1}{2} T_0$ . Die Grösse von  $t_1$  ist im periodischen Teil wesentlich durch  $T_0$  bestimmt.

## II. Rückkehrzeit.

Es sei  $t_n$  die Zeit, welche erforderlich ist, damit der Erstausschlag  $x_1$  bis auf  $1/n$  seines Betrages zurückgeht und dieser

1) Die Zahlenwerte von  $F(\varepsilon)$  sind einer Arbeit von Robertson entnommen aus The Electrician 47. p. 17. 1901. Für den periodischen Teil finden sich die Werte von  $F(\varepsilon)$  als Function des Dämpfungsverhältnisses in dem Lehrbuch von Kohlrausch, Tab. 29.

Betrag nicht mehr überschritten wird. Um  $t_n$  zu berechnen, verfährt man im periodischen Zustand bis nahe an den Grenzfall am einfachsten auf folgende Weise. Es sei  $k$  das Dämpfungsverhältnis,  $T$  die Schwingungsdauer,  $m$  irgend eine Zahl. Dann ist nach der Zeit  $t_n = mT$  der Ausschlag (die Amplitude)  $k^m$  mal kleiner geworden. Setzen wir  $n = k^m$  und logarithmieren, so kommt, da  $\lognat k = A$  ist,

$$m = 1/A \cdot \lognat n \quad \text{und} \quad t_n = T/A \cdot \lognat n,$$

oder nach (3)

$$t_n = T_0 \cdot \frac{s}{\pi} \lognat n.$$

Im aperiodischen Zustand müssen wir die Differentialgleichung (1) mit den Grenzbedingungen:

$$\text{für } t = 0 \text{ ist } x = x_1 \text{ und } \frac{dx}{dt} = 0$$

integriren und dann die Zeit  $t_n$  berechnen, zu welcher  $x = x_1/n$  wird. Bis auf ein Glied, welches nur in der Nähe des Grenzfalles ( $s = 1$ ) grösseren Einfluss besitzt, ergibt sich

$$t_n = T_0 \cdot \frac{1 + \sqrt{1 - s^2}}{\pi s} \lognat n$$

als für unseren Zweck hinreichende Näherung.

Im Grenzfall ( $s = 1$ ) wird das Integral

$$x = x_1 \cdot e^{-\frac{\pi t}{T_0}} \left( 1 + \frac{\pi t}{T_0} \right),$$

woraus man für verschiedene Werte von  $x_1/x = n$  findet:

$n =$	100	1000	5000	10 000
$t_n/T_0 =$	2,11	2,95	3,50	3,74

In der Figur auf p. 465 sind die Werte von  $t_n/T_0$  für den speciellen Fall  $n = 5000$  als Function von  $s$  durch die Curve II dargestellt. Diese hat dicht am aperiodischen Grenzfall (bei  $k = n = 5000$ ) ihren niedrigsten Wert und steigt nach beiden Seiten ausserordentlich steil an.

Soll die Rückkehrzeit nicht unbequem gross werden, so muss man also die Dämpfung in einem ziemlich engen Bereich in der Nähe des aperiodischen Grenzzustandes halten.

### III. Zeitlicher Verlauf des Inductionstosses.

Die Anwendung des ballistischen Galvanometers beruht auf der auch im vorigen gemachten Voraussetzung, dass die gesamte zu messende Elektrizitätsmenge in sehr kurzer Zeit fliesst. Nur dann wird der Ausschlag unabhängig von der meist unbekannten Form des Stromverlaufes. Aber nicht immer ist diese Voraussetzung hinreichend sicher.

Für den Einfluss, den ein zeitlicher Stromverlauf auf die Grösse des Ausschlages ausübt, sind von Dorn<sup>1)</sup> allgemeine Formeln gegeben. Diese Untersuchungen werde ich an anderer Stelle weiterführen und folgendes Resultat zeigen.

Wenn die Elektrizitätsmenge eine kleine Zeit  $\tau$  braucht, um ganz oder bis auf einen nicht mehr in Betracht kommenden Bruchteil abzulaufen, so ist das Verhältnis des ballistischen Galvanometerausschlages zu dem bei momentanem Durchgang der gleichen Elektrizitätsmenge erfolgenden Ausschlage gleich

$$1 - C \left( \frac{\tau}{T_0} \right)^2.$$

Der Factor  $C$  hängt nur von der Stromform ab. Der Einfluss des zeitlichen Stromverlaufes ist also umgekehrt proportional dem Quadrat der Schwingungsdauer  $T_0$ , dagegen unabhängig von der Dämpfung des Galvanometers.<sup>2)</sup>

Bei bekannter Stromform kann man  $C$  berechnen. Wenn der Strom die Richtung nicht wechselt, liegt  $C$  stets zwischen 0 und  $\pi^2/8$  und, wenn die Stromform kein Minimum besitzt, zwischen 0 und  $\pi^2/24$ . Speziell für einen Sinusstrom

$$J = \sin \frac{\pi t}{\tau} \quad (\text{Erdinductor})$$

ist

$$C = \frac{\pi^2}{8} - 1 = 0,234 \quad (\text{Dorn}).$$

Da  $T_0$  schon deswegen gross gemacht werden muss, damit die Ausschlagszeit einen hinreichenden Betrag erhält, so er-

1) E. Dorn, Wied. Ann. 17. p. 654. 1882.

2) Die Anschauung, der man wohl begegnet (vgl. z. B. Armagnat, l. c. p. 101), dass der Einfluss bei einem ungedämpften Instrument geringer sei als bei einem stark gedämpften, trifft hiernach nicht zu. Bei Anwendung einer Multiplicationsmethode freilich ist es anders.

giebt sich wegen des zeitlichen Stromverlaufes, vielleicht abgesehen von besonderen Ausnahmefällen, keine Beschränkung für die Einrichtung des Galvanometers, insbesondere gar keine für die Dämpfung.

#### IV. Empfindlichkeit.

Die bisherigen Resultate sind nicht auf Galvanometer mit beweglicher Spule beschränkt. Zur Besprechung der Empfindlichkeit müssen wir auf die speciellen Eigenschaften dieser Instrumente eingehen. Die Dämpfung setzt sich hier zusammen aus Spulen-, Rahmen- und Luftdämpfung. Da wir es im vorigen besonders mit starker Dämpfung zu thun hatten und da sich das Gleiche auch hier ergeben wird, so brauchen wir nur die Spulendämpfung in die Rechnung einzuführen. Dieselbe ist  $p = H^2 f^2 / w$ , sodass  $\varepsilon$  nach (2) die Form annimmt:

$$(6) \quad \varepsilon = \frac{2 w \sqrt{K D}}{H^2 f^2}.$$

Als Maass für die ballistische Empfindlichkeit  $E$  können wir den Ausdruck ansehen, der sich aus der Integration der Differentialgleichung (1) mit den Anfangsbedingungen (1a) für den ersten Ausschlag ergibt. Benutzt man wieder die durch (5) definirte Function  $F(\varepsilon)$ , so erhält man den Ausdruck

$$(7) \quad E = \frac{H f}{w \sqrt{K D}} \cdot F(\varepsilon),$$

oder nach Einführung von (6)

$$(8) \quad E = \sqrt{\frac{2}{w \sqrt{K D}}} \cdot \frac{F(\varepsilon)}{\sqrt{\varepsilon}}.$$

Die letzte Formel ist dadurch ausgezeichnet, dass der Factor, welcher nur von  $\varepsilon$  abhängt, ein Maximum besitzt. Die Form der Function  $F(\varepsilon)/\sqrt{\varepsilon}$  ist in der Figur (p. 465) durch die Curve III dargestellt. Das Maximum liegt bei  $\varepsilon = 1,81$ , d. i.  $k = 8,0$  und ist ziemlich flach.<sup>1)</sup> Im Grenzfall der Aperiodi-

1) Etwa vorhandene stärkere Rahmendämpfung ändert die Lage des Maximums nicht, weil die Rahmendämpfung ebenfalls dem Quadrat der Feldstärke proportional ist und daher zwischen  $\varepsilon$  und  $H$  eine Beziehung von der Form (6) erhalten bleibt. Nur die Grösse der maximalen Empfindlichkeit wird verringert. Sie erhält den Factor  $\sqrt{1 - p/p_0}$ , wo  $p_0/p$  das Verhältnis der Rahmendämpfung zur Gesamtdämpfung ist.

cität ( $\varepsilon = 1$ ) weicht die Function erst um 4,9 Proc. von ihrem Maximalwert ab und ebensoviel für  $\varepsilon = 3,8$ , d. i.  $k = 2,7$ . Der Endwert für  $\varepsilon = \infty$  oder  $k = 1$  ist Null. Das Maximum gewinnt nun dadurch für die Empfindlichkeit Bedeutung, dass eins von den Bestimmungsstücken des Galvanometers, nämlich die Feldstärke  $H$  nur in  $\varepsilon$  und nicht in dem ersten Factor der Formel (8) vorkommt. Durch geeignete Wahl der Feldstärke kann man die Maximalbedingung erfüllen und das Kennzeichen für die Erfüllung ist eine bestimmte Grösse der Dämpfung, die ganz unabhängig ist von der Construction des Galvanometers. Es sei bemerkt, dass man für keines der Bestimmungsstücke ausser der Feldstärke eine ähnliche Bedingung erhält.

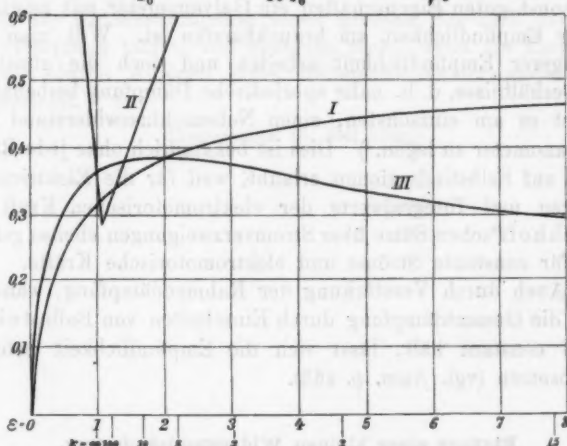
Vorausgesetzt ist hierbei, dass die günstige Feldstärke unter der praktisch erreichbaren Grenze liegt. In der That ist sie bei den üblichen Constructionen durchaus nicht übermässig hoch, wie man schon daran erkennt, dass es sehr leicht ist, weit stärkere Dämpfung als  $k = 8$  hervorzubringen. Wird also durch die Feldstärke stets die günstigste Dämpfung hergestellt, so kann man durch die übrige Construction des Galvanometers die Empfindlichkeit nur insofern erhöhen, als man den ersten Factor der Formel (8) möglichst gross oder den Ausdruck  $v\sqrt{KD}$  möglichst klein macht. Hierauf wollen wir nicht näher eingehen, weil wir schon jetzt die Antwort erteilen können, wie die zu Anfang aufgestellten Forderungen zu erfüllen sind.

#### Resultat.

Wie wir gesehen haben, kommt, insbesondere für die Dämpfung, der zeitliche Verlauf des Inductionsstosses nicht in Betracht. Die übrigen drei Forderungen, dass die Ausschlagszeit lang, die Rückkehrzeit kurz und die Empfindlichkeit gross sein soll, sind durch die drei Curven der nachstehenden Figur veranschaulicht und verlangen in Curve I und III eine grosse, in II eine kleine Ordinate. Man sieht, dass diese Forderung in der Nähe des aperiodischen Grenz-zustandes am besten erfüllt ist. Wenn man auf kurze Rückkehrzeit keinen Wert legt, kann man die Dämpfung sehr stark variiren. Im anderen Fall ist man auf einen ziemlich engen Bereich beschränkt.

Da ferner sowohl Ausschlags- als Rückkehrzeit der Schwingungsdauer  $T_0 = \pi \sqrt{K/D}$  proportional ist und da die Ausschlagszeit gross, die Rückkehrzeit klein sein soll, so ergibt sich, dass man für  $T_0$  einen mittleren Wert zu wählen hat. Im Grenzzustand ( $\varepsilon=1$ ) ist die Ausschlagszeit  $t_1 = T_0/\pi$ . Soll also  $t_1$  nicht unter 5 Sec. herabgehen, so muss  $T_0 = 5\pi$ , d. h. etwa 15 Sec. sein.

$$I = \frac{t_1}{T_0}, \quad II = \frac{t_n}{10 T_0}, \quad III = \frac{F(\varepsilon)}{\sqrt{\varepsilon}}.$$



Das Resultat der Betrachtung lässt sich so aussprechen:

*Will man ein d'Arsonvalgalvanometer für ballistische Messungen verwenden, die eine Multiplicationsmethode nicht zulassen, so ist von einem gegebenen Galvanometertypus ein solches Instrument am günstigsten, welches bei dem durch die Versuchsanordnung bestimmten äusseren Widerstand nahe aperiodisch ist, und bei welchem die Schwingungsdauer des ungedämpft schwingenden Systems etwa 15 Sec. beträgt.*

Mit einem solchen Instrument lässt sich erreichen, wenn das Dämpfungsverhältnis zwischen 30 und  $\infty$  liegt, dass nach 5 Sec. die Umkehr erfolgt und nach weniger als 1 Min. der Ausschlag auf den fünftausendsten Teil seines Betrages zurückgegangen ist, während von der grösstmöglichen Empfindlichkeit weniger als 5 Proc. eingebüsst werden.

Die Constructionsaufgabe, die einzelnen Bestimmungsstücke des Galvanometers zu einem möglichst günstigen Modell zusammenzusetzen, ist hiervon ganz unabhängig und ist für ballistische und statische Galvanometer nach dem System von Deprez-d'Arsonval im wesentlichen dieselbe.

#### Verkleinerung der Empfindlichkeit.

Es ist bisher als selbstverständlich angenommen, dass bei sonst guten Eigenschaften ein Galvanometer mit möglichst hoher Empfindlichkeit am brauchbarsten ist. Will man mit geringerer Empfindlichkeit arbeiten und doch die günstigen Zeitverhältnisse, d. h. nahe aperiodische Dämpfung beibehalten, so ist es am einfachsten, einen Nebenschlusswiderstand zum Galvanometer zu legen.<sup>1)</sup> Dies ist bekanntlich ohne jede Rücksicht auf Selbstinductionen erlaubt, weil für die Elektrizitätsmengen und Integralwerte der elektromotorischen Kraft die Kirchhoff'schen Sätze über Stromverzweigungen ebenso gelten, wie für constante Ströme und elektromotorische Kräfte.

Auch durch Verstärkung der Rahmendämpfung, während man die Gesamtdämpfung durch Einschalten von Ballastwiderstand constant hält, lässt sich die Empfindlichkeit beliebig herabsetzen (vgl. Anm. p. 463).

#### Einfluss einer kleinen Widerstandsänderung.

Der Zustand nahe aperiodischer Dämpfung enthält für das ballistische Galvanometer noch einen weiteren Vorteil. Bei den Messungen stören häufig, wenn nicht ein grosser Ballastwiderstand eingeschaltet ist, kleine Widerstandsschwankungen, wie sie z. B. durch Erwärmung der Inductionsspule entstehen. Den Einfluss einer kleinen Widerstandsänderung auf die ballistische Empfindlichkeit erhält man aus (7) und (6) durch logarithmische Differentiation. Es ergibt sich:

$$\frac{dE}{E} = - \frac{s^2}{s^2 - 1} (1 + \log_{\text{nat}} F(s)) \cdot \frac{ds}{s}.$$

1) Ueber zweckmässige Anordnung vgl. H. Armagnat, l. c.; W. E. Ayrton u. T. Mather, *Electrician* 32. p. 627. 1894; H. Sack, *Elektrotechn. Zeitschr.* 17. p. 587. 1896.

Das Verhältnis der relativen Empfindlichkeitsänderung zur relativen Widerstandsänderung ist also nur von der Dämpfung abhängig. Für  $\varepsilon = 1$  wird es gleich  $\frac{1}{2}$ , für  $\varepsilon = 1,8$ , d. i.  $k = 8$ , wird es gleich  $\frac{1}{3}$  und erreicht für  $\varepsilon = \infty$ , d. i. ohne Dämpfung, den Wert 1.

Im Grenzfall aperiodischer Dämpfung gehen kleine Widerstandsschwankungen nur mit dem dritten Teil ihres Betrages in die ballistischen Ausschläge ein.

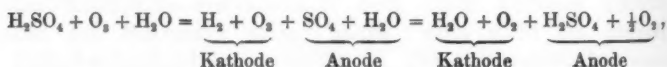
Dies gilt aber, weil Formel (6) benutzt ist, nicht mehr, wenn die Rahmendämpfung einen grossen Bruchteil der Gesamtdämpfung bildet, und ebenfalls nicht, wenn die Empfindlichkeit durch Anlegen eines Nebenschlusswiderstandes verkleinert ist.

(Eingegangen 15. Juli 1902.)

# 11. Ueber die elektromotorische Kraft des Ozons; von A. Brand.

§ 1. Bei dem Zerfall des Ozons wird Wärme frei, nach Berthelot 29 600 g-Cal., wenn 1 g-Mol. (48 g) Ozon bei constantem Volumen zerfällt. Es fragt sich, ob es möglich ist, diese Desozonisierungswärme ganz oder zum Teil in elektrische Stromarbeit umzuwandeln. Diese Frage habe ich auf Vorschlag von Hrn. Prof. Warburg zu beantworten gesucht. Für seine freundliche Unterstützung möchte ich hier meinen besten Dank ausdrücken.

§ 2. Man überzeugt sich zunächst leicht, dass man aus einer Sauerstoff- und einer Ozon-Platinelektrode ein Grove'sches Gaselement herstellen kann, in welchem der Strom von der Sauerstoffelektrode durch den Elektrolyten zu der Ozon-elektrode läuft. Nimmt man an, dass der an der Kathode ausgeschiedene  $H_2$  durch  $O_3$  zu  $H_2O$  oxydirt wird, an der Anode  $O_3$  abgeschieden wird, andere Oxydationsproducte dort nicht entstehen, so verläuft der chemische Process im Element nach der Gleichung



besteht also im Endresultat lediglich im Zerfall des Ozons.

§ 3. Hiernach ist die gestellte Frage im allgemeinen zu bejahen. Um zu ermitteln, welcher Teil der Desozonisierungswärme in elektrische Arbeit umgewandelt wird, muss man die elektromotorische Kraft des beschriebenen Elementes bestimmen. Da aber die elektromotorische Kraft der  $O_2$ -Elektrode nicht constant ist, so wurde die elektromotorische Kraft der  $O_3$ - und der  $O_2$ -Elektrode gegen eine Normalquecksilberelektrode (Hg mit Mercurosulfat bedeckt) in normaler Schwefelsäure

( $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> g im Liter) gemessen. Die Versuchsanordnung war ähnlich wie bei Wilsmore.<sup>1)</sup> Die platinirte Platinelektrode befand sich in einem U-Rohr, das mit der Quecksilberelektrode durch einen Heber verbunden war. Beide Schenkel des U-Rohres wurden mit paraffinirten Korken verschlossen. Den Kork in dem einen Schenkel durchsetzte 1. ein Rohr, in welches der mit dem Platinblech verbundene Platindraht eingeschmolzen war; 2. ein Rohr, welches tief in den Schenkel hineinreichte und durch welches Sauerstoff bez. Ozon durchgeleitet wurde; 3. ein Rohr, durch welches das Gas in den zur Messung des Ozongehaltes bestimmten Apparat gelangte. Durch den Kork im anderen Schenkel ging der Heber hindurch. Das U-Rohr wurde in ein Gefäß gesetzt, welches entweder Wasser oder Eis enthält. Die Flüssigkeit war durchweg Normalschwefelsäure.

Ohne Gasstrom standen die Oberflächen der Flüssigkeit in den Schenkeln des Gefäßes in derselben Höhe. Mit Gasstrom stellte sich wegen des Gegendruckes im Ozonmessapparat ein Ueberdruck in dem Schenkel des U-Rohres her, in welchen der Gasstrom eintritt, sodass die Platinelektrode nur zu  $\frac{1}{2}$  in die Flüssigkeit eintauchte.

Die Platinelektrode war ein spiralförmig gebogenes Blech von ungefähr 18 qcm Oberfläche, nach den Angaben von Wilsmore ausgeglüht, gereinigt und mit einer dicken Schicht von Platinmohr überzogen. Die Ableitung vermittelte ein angeschweisster Platindraht. Der Ozonmessapparat enthielt im Fall des Ozons As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; auch im Fall des Sauerstoffs blieb er, mit Wasser gefüllt, angeschlossen, sodass das Niveau der Säure in der Zelle stets das gleiche war.

Das Ozon wurde in bekannter Weise mittels einer Kolbe-Berthelot'schen Ozonisierungsröhre durch ein Inductorium erzeugt. Der aus einer Elkan'schen Bombe entnommene Sauerstoff wurde aus einem Gasometer durch Natronkalk in die Ozonisierungsröhre geleitet. Der Ozongehalt konnte durch Veränderung des Primärstromes im Inductorium variirt werden. Die elektromotorische Kraft wurde durch die Compensationsmethode gemessen. Der Strom fließt vom Hg durch den Elektrolyten zur O<sub>2</sub>- oder O<sub>3</sub>-Elektrode.

1) N. T. M. Wilsmore, Zeitschr. f. phys. Chem. 35. p. 291. 1900.

§ 4. Die elektromotorische Kraft  $e_{O_2}$  der  $O_2$ -Elektrode gegen die Hg-Elektrode ergab sich bald nach Ansetzen der Zelle nach 5—6 Stunden Durchleiten von  $O_2$  zu 0,358 Volt bei  $17^\circ$  und änderte sich nicht bei Abkühlung auf  $0^\circ$ .

§ 5. Nun wurde der  $O_2$  ozonisirt und die elektromotorische Kraft  $e_{O_3}$  der Ozonelektrode gegen die Hg-Elektrode gemessen. Sie ergab sich in drei Versuchen bei  $17^\circ$  bez. zu 0,881, 0,883, 0,888. Beim Beginn des Ozonstromes stieg die elektromotorische Kraft rasch an, erreichte nach 10—30 Minuten ungefähr 0,8 Volt, nahm allmählich zu und blieb nach 3—4 Stunden auf einem constanten Wert stehen. Der erste schnelle Anstieg der elektromotorischen Kraft fand um so schneller statt, je öfter die Behandlung mit Ozon wiederholt wurde.

§ 6. Bei den folgenden Versuchen wurde der Ozongehalt des aus dem Apparat austretenden Gases durch Titriren mit  $As_2O_3$  bestimmt. Es ergab sich:

17° Ozon in Volumenproc.	0,69	1,25	3,44	5,45
Elektromotorische Kraft	0,836	0,867	0,922	0,916
0° Ozon in Volumenproc.	0,75	1,00	4,46	5,15
Elektromotorische Kraft	0,883	0,907	0,949	0,950

Nach diesen Versuchen nähert sich die elektromotorische Kraft mit steigendem Ozongehalt einem Grenzwerte, welcher bei den obigen Versuchen bei  $17^\circ$  0,919, bei  $0^\circ$  0,950 Volt ist, bei  $0^\circ$  also um 0,031 Volt höher als bei  $17^\circ$ .

§ 7. Als hierauf wieder Sauerstoff anstatt Ozon durch die Zelle geleitet wurde, blieb nach mehrstündigem Durchleiten die elektromotorische Kraft auf dem Werte 0,249 stehen. Die  $O_2$ -Elektrode ist also nach der Behandlung mit Ozon um 0,109 Volt anodischer geworden. Die Platte wurde alsdann frisch platinirt. Es ergab sich der Grenzwert  $e_{O_2}$  bei höherem Ozongehalt bei

17°	0,859	0,839
0°	0,890	0,871
Diff.	0,031	0,032

Bei diesen Versuchen wurde die Zelle, nachdem bei  $17^\circ$  die constanten Werte erreicht waren, in Eis gesetzt. Die

Temperaturvariation ergab sich wie früher, aber  $e_{O_3}$  ist erheblich kleiner als im Versuche des § 6. Die elektromotorische Kraft der  $O_3$ -Elektrode scheint nach diesen und anderen Versuchen von der Beschaffenheit der Platinirung abzuhängen. Die einzige Gesetzmässigkeit, welche dabei bemerkt wurde, besteht darin, dass eine Elektrode um so grössere Werte als  $O_3$ -Elektrode giebt, je kleinere sie als  $O_2$ -Elektrode aufweist. Für eine blanke Platinplatte ergab sich bei Zimmertemperatur  $e_{O_3} = 0,193$ ,  $e_{O_2} = 0,978$ .

§ 8. Nach dem Ergebnisse des § 7 wird es nur möglich sein, für eine bestimmte Platinirung einen bestimmten Wert der gesuchten Differenz  $e_{O_3} - e_{O_2}$  festzulegen, und auch dies nur in dem Falle, dass es gelingt, für die als  $O_2$ -Elektrode benutzte Platte vor und nach der Behandlung mit Ozon denselben Wert der elektromotorischen Kraft  $e_{O_2}$  zu erhalten. Dass dies bei den bisherigen Versuchen nicht der Fall war, konnte daher rühren, dass sich nach der Behandlung mit Ozon andere Oxydationsproducte gebildet hatten, wie sie an der Anode durch Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure entstehen, nämlich  $H_2O_2$  und  $H_2S_2O_8$ . Um dies zu prüfen, wurde die mit Ozon behandelte Flüssigkeit von Ozon durch Auskochen befreit und darauf mit Jodkalium und Stärke untersucht. Es wurde eine Spur oxydirender Substanz nachgewiesen, aber so wenig, dass man nicht unterscheiden konnte, ob  $H_2O_2$  oder  $H_2S_2O_8$  gegenwärtig war. Diese Reaction hatte Hr. Dr. Wolfes die Güte, für mich zu machen.

Wilsmore giebt an, dass in der Flüssigkeit nach Behandlung nicht mit Ozon, sondern nur mit Sauerstoff nach 3–4 Tagen  $H_2O_2$  nachgewiesen werden konnte.

Es war nun der Einfluss dieser Körper auf die elektromotorische Kraft in Betracht zu ziehen.  $H_2O_2$  zur Flüssigkeit der Sauerstoffelektrode hinzugefügt macht dieselbe nach Wilsmore anodischer um 0,09–0,12 Volt.

Richarz<sup>1)</sup> fand die elektromotorische Kraft einer in eine Lösung von  $H_2S_2O_8$  tauchenden Elektrode gegen eine Quecksilber-elektrode gleich 0,75 hohe Daniell. Ich selbst fand, indem

1) F. Richarz, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 18. 1889.

die  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  enthaltende Flüssigkeit durch Elektrolyse hergestellt und durch Auskochen von Ozon befreit wurde, jene elektromotorische Kraft in meinem Apparat gleich 0,7 Volt. Als ich dann Ozon durchleitete, stieg die Kraft bis 0,857 Volt. Die elektromotorische Kraft der Ozonelektrode in normaler Schwefelsäure ergab sich vor und nach der Behandlung mit  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  bez. zu 0,843 und 0,861.

Doch handelt es sich nach dem obigen um den Einfluss einer sehr kleinen Menge von  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Eine solche, der Flüssigkeit um die  $\text{O}_2$ -Elektrode hinzugefügt, ergab die elektromotorische Kraft der  $\text{O}_2$ -Elektrode gleich 0,413; noch weniger, so wenig, dass eben noch die Reaction mit KJ bemerkbar war, 0,345. Die kleine, bei den Ozonversuchen gegenwärtige Menge von  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  hat daher nur einen kleinen Einfluss auf die elektromotorische Kraft.

§ 9. Jedenfalls schien es nach diesen Versuchen angezeigt, die Elektrode, wenn sie nach der Behandlung mit Ozon wieder als Sauerstoffelektrode dienen sollte, vorher mit frischer, ungebrauchter Flüssigkeit zu spülen, was in dem U-Rohr selbst geschah. So wurde für zwei Platinirungen je eine Reihe von Versuchen gemacht, wobei die Elektrode abwechselnd als  $\text{O}_2$ - und  $\text{O}_3$ -Elektrode diente. Die Versuche beziehen sich auf hohen Ozongehalt.

Erste Platinirung.

17°	$e_{\text{O}_2}$	0,404	0,355	
	$e_{\text{O}_3}$		0,816	0,839
0°				0,871

Zweite Platinirung.

17°	$e_{\text{O}_2}$	0,384	0,370	0,359	
	$e_{\text{O}_3}$		0,833	0,859	0,872
0°				0,890	

Im Mittel ergibt sich:

	Erste Platinirung		Zweite Platinirung
$e_{\text{O}_2} - e_{\text{O}_3}$	0,448	17°	0,484
	0,480	0°	0,515

Gesamtmittel für diese Platinirungen:

$$\begin{array}{rcl} e_{O_2} - e_{O_3} & = & 0,466 \quad 17^\circ \\ & & 0,498 \quad 0^\circ \end{array}$$

§ 10. Legt man demnach dem Gaselement des § 2 die elektromotorische Kraft  $e_{O_2} - e_{O_3} = 0,5$  Volt bei  $0^\circ$  bei, so liefert dasselbe beim Durchgang von 1 Coulomb eine elektrische Arbeit gleich 0,5 Joule.

Andererseits macht 1 Cb

$$1,046 \cdot 10^{-4} \text{ g} \quad \text{oder} \quad \frac{1,046 \cdot 10^{-4}}{2,02} \text{ g-Mol.}$$

Wasserstoff frei, welche in der fraglichen Zelle ebenso viele Ozonmoleküle desozonisiren. Die Desozonisationsarbeit beträgt also für 1 Cb

$$\frac{1,046 \cdot 10^{-4}}{2,02} \cdot 29\,600 \cdot 4,189 = 0,642 \text{ Joule.}$$

Es kann also ein beträchtlicher Teil der Desozonisationsarbeit als elektrische Arbeit erhalten werden, ein um so grösserer, je tiefer die Temperatur.

Von reversibler Wärmeentwicklung ist bei diesen Ueberlegungen abgesehen.

§ 11. Nach Wilsmore l. c. ist bei Anwendung platinirter Platinplatten die elektromotorische Kraft des  $H_2-O_3$ -Elementes 1,07 Volt; nach dem Vorstehenden die elektromotorische Kraft des  $H_2-O_3$ -Elementes 1,536 bei  $17^\circ$  und 1,568 bei  $0^\circ$ .

Nach Fromme<sup>1)</sup> ist die elektromotorische Kraft der Polarisation platinirter Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure 1,81. Zu diesem Wert trägt also teilweise die Gegenwart von Ozon, teilweise, nach den Ergebnissen von Richarz, die Gegenwart von Ueberschwefelsäure bei.

Berlin, Phys. Inst., 13. Juni 1902.

Nach der Veröffentlichung dieser Arbeit in den Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhielt ich

1) C. Fromme, Wied. Ann. 38. p. 362. 1889.

Kenntnis von einer Arbeit des Hrn. Gräfenberg<sup>1)</sup> über denselben Gegenstand (Ueber das Potential des Ozons). Die elektromotorische Kraft des  $O_3$ - $O_2$ -Elementes mit verdünnter Schwefelsäure ist nach den Versuchen des Hrn. Gräfenberg 0,56 Volt; die Concentration der von ihm benutzten Schwefelsäure war wohl doppelt so gross als die Concentration der von mir benutzten.

---

1) L. Gräfenberg, Zeitschr. f. Elektrochem. 8. p. 297. 1902.

(Eingegangen 11. Juli 1902.)

**12. Eine neue Bestimmung  
von Capillaritätsconstanten mit Adhäsionsplatten;  
von W. Gallenkamp.**

Zu den physikalischen Grössen, über welche schon seit langer Zeit und namentlich in den letzten Jahrzehnten lebhaft hin und her gestritten ist, und welche das grosse Heer der Physiker immer wieder in zwei Lager teilen, gehört der Randwinkel, den die Oberfläche einer Flüssigkeit mit einer sie irgendwie begrenzenden Fläche eines festen Körpers bildet. Die Einen — und dies ist die bei weitem grössere Zahl der Physiker — setzen ihn, allerdings willkürlich, gleich Null, die Anderen — so namentlich Quincke — geben ihm einen endlichen Wert.

Eine zweifellose Methode zur directen Bestimmung seiner Grösse giebt es nicht und doch beruht jede der bisherigen Bestimmungen der Capillaritätsconstanten auf der Kenntnis seiner Grösse. Es bleibt also nichts anderes übrig, als auf die verschiedensten Methoden, die alle in anderer Weise den Randwinkel berücksichtigen, dieselbe Grösse, z. B. die Capillaritätsconstante des Wassers zu bestimmen und die erhaltenen Resultate miteinander zu vergleichen. Bisher hat man nun hauptsächlich auf zwei verschiedene Arten jene Bestimmungen ausgeführt. Man hat einerseits die Steighöhen der Flüssigkeiten in engen Röhren ermittelt, andererseits die Grössenverhältnisse von Tropfen bez. Blasen gemessen, welche aus bez. in der betreffenden Flüssigkeit gebildet wurden. Durch Combination dieser Messungen kam eben Quincke zu dem Resultat der Festsetzung eines endlichen, nicht unbeträchtlichen Wertes für den Randwinkel, während andere wieder die unendliche Kleinheit desselben eben daraus folgern zu müssen glaubten.

Nun existirt aber noch eine Methode, die fraglichen Grössen zu beobachten und zu bestimmen, eine Methode, die

bisher nur sehr selten angewandt ist, was in der Umständlichkeit und Ungenauigkeit der Beobachtungen wohl seinen ausreichenden Grund findet. Trotzdem versuchte ich es noch einmal, auf diesem Wege zu einer Lösung der Frage zu gelangen.

Die Methode, die ich meine, beruht auf dem bekannten Experiment der Adhäsionsplatten und besteht darin, dass man das Gewicht der durch eine solche horizontal schwebende Platte bis zu einer bestimmten Höhe über das Niveau gehobenen Flüssigkeitsmenge bestimmt und daraus die fraglichen Constanten berechnet.

Der erste, der diese Messungen mit genügender Genauigkeit vornahm, war Gay-Lussac.<sup>1)</sup> Seine Versuche gingen dahin, das Maximalgewicht der von einer kreisförmigen Platte von 118,366 mm Durchmesser getragenen Flüssigkeitsmenge zu bestimmen, d. h. das Gewicht, welches bei langsamem Auflegen auf die Waagschale gerade im Stande war, die an dem anderen Arm der Waage hängende Platte von der Flüssigkeit loszureissen. Er operirte mit einer Glas- und einer Kupferscheibe von obigen Dimensionen, und fand folgende Werte für verschiedene Flüssigkeiten:

Flüssigkeit	Spec. Gewicht $\mu$	Gewicht $p$
Wasser bei 8,5° C.	1	59,40 g
Alkohol bei 8,5° C.	0,8196	31,08
Alkohol bei 10° C.	0,8595	32,87
Alkohol bei 10° C.	0,9415	37,15
Terpentinöl bei 8° C.	0,8694	34,10

Poisson giebt eine Formel für derartige Fälle, aus welcher sich die Capillarconstante  $a^2$  entnehmen lässt. Bedeutet nämlich  $p$  das oben definirte Gewicht,  $\mu$  das specifische Gewicht der Flüssigkeit und  $r$  den Radius der angewandten Platte, so findet Poisson unter der Annahme den Randwinkel, also in diesem Fall den Winkel, den die Flüssigkeits-

1) Gay-Lussac's Versuche in La Place, Supplément à la Theorie de l'Action capillaire. II. Suppl. 3. p. 10. Buch der Méc. cél.; A. Wüllner, Lehrbuch d. Experim.-Physik 1. p. 305. 1882.

oberfläche mit der unteren Fläche der Platte bildet, gleich Null setzen zu dürfen:

$$a = \frac{p}{\pi \mu r^2 \sqrt{2}} \left( 1 + \frac{\pi \mu a^3 r}{3 p} \right).$$

Hiernach berechnet sich aus den Gay-Lussac'schen Versuchen:

für Wasser von 8,5° C.:  $a^3 = 15,059$

für Wasser von 20° C.:  $a^3 = 14,5$

Ferner existirt noch eine Arbeit von Buys Ballot<sup>1)</sup> über diesen Gegenstand. Auch er belastete die eine Waagschale so weit, dass die an der anderen horizontal schwebende Platte sich eben von der Flüssigkeit trennte. Seine Methode bietet sonst keine besonderen neuen Eigentümlichkeiten. Er giebt folgende Resultate für Wasser von 20° C.:

Gewicht $p$	Grösse der Platte qmm	$a^3$
13,92	2500	14,30
13,81	2463	14,60

oder im Mittel  $a^3 = 14,45$ .

Diese beiden Arbeiten sind die hauptsächlichsten in unserer Frage, soweit es sich um genaue Messungen handelt.

Ich unternahm es, da diese Art der Bestimmung von Capillaritätsconstanten fast ganz in Vergessenheit geraten war, von neuem eine Untersuchung darüber anzustellen, wie weit die Methode für exacte Messungen brauchbar ist; eventuell eine Modification an derselben anzubringen, die sie zu solchen befähigt, und so von ganz anderer Seite die oben erwähnte Frage in Angriff zu nehmen.

Zunächst versuchte ich so viel als möglich die ursprüngliche Methode beizubehalten.

Die dazu benutzte leidlich empfindliche Waage stand auf einem tief fundirten Steinpfeiler, sodass sie vor stärkeren Erschütterungen durch vorüberfahrende Wagen, Gehen im Hause und Zimmer u. s. w. gesichert war. Die benutzte Platte war eine Kupferscheibe, deren Durchmesser an verschiedenen Stellen mit einem aufgelegten, genau getheilten gläsernen Maassstab und

1) Buys Ballot, Pogg. Ann. 71. p. 177.

Ablesung mittels Lupe übereinstimmend zu 129,40 mm gefunden wurde. Dieselbe war fein matt und völlig eben geschliffen; der untere Rand, auf den es ja hierbei ankommt, zeigte eine ununterbrochene scharfe Linie. Um die Platte in jeder Höhe genau horizontal stellen zu können, hing sie mittels dreier eingeschraubter Haken an einem Gehänge von drei feinen Platindrähten, deren jeder wieder in eine feine Schraube endigte, sodass er durch Heraus- oder Hereinschrauben in die an dem Aufhänger drehbar befestigte Mutter verkürzt oder verlängert werden konnte (Fig. 1).

Die Horizontalität der Platte wurde geprüft durch eine aufgesetzte Dosenlibelle. Dabei war es wichtig, diese Libelle

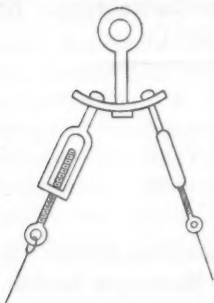


Fig. 1.

genau auf die Mitte der Platte zu setzen, um die Drähte möglichst gleichmässig zu belasten und die Platte beim Hochheben stets horizontal zu halten. Deshalb waren auf der letzteren Marken angebracht, welche jene Centralstellung der Libelle jedesmal leicht und sicher vornehmen liessen. Die zu untersuchende Flüssigkeit befand sich in einer kreisrunden flachen Schale, die hinreichend breit und tief war, um jeden störenden Einfluss der Wände derselben auf die Platte fernzuhalten. Insbesondere wurde darauf geachtet, dass die Platte jedesmal in der Mitte der Schale schwebte, und ringsherum sich ein mindestens 2 cm breiter Flüssigkeitsring befand, dessen Oberfläche vollkommen horizontal war, was sich an der deutlichen, unverzerrten Spiegelung draussen befindlicher Gegenstände leicht beurteilen liess. Auf jeden Fall musste vermieden werden, dass die an der Platte verursachte Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche direct übergang in die wiederum durch die Wände der Schale hervorgerufene, was beträchtliche Fehler bewirkt hätte. Durch Zu- und Abgiessen von Flüssigkeit liess sich jedesmal erreichen, dass im Moment des Abreissens der Platte der Zeiger der Waage auf dem Nullpunkte derselben einspielte.

Da die ganze Methode ein vollständig erschütterungsfreies Operiren erfordert, so versuchte ich das successive Auflegen

von Gewichten, das unabweislich jedesmal eine Erschütterung bewirkt, zu ersetzen durch andere Operationen, die ganz allmählich und nicht sprung- oder stossweise die eine Waagschale beschwerten. Zunächst glaubte ich durch Zuströmlassen von ganz feinem Sand meinen Zweck erreichen zu können, kam jedoch infolge des unregelmässigen Funktionirens einer derartigen Einrichtung davon zurück. Auch der Gedanke, durch allmähliches Absaugenlassen von Wasser von der anfänglich zu schwer belasteten Schale, an der die Platte hing, deren Gewicht langsam und stetig zu erleichtern, liess sich in Wirklichkeit nicht durchführen, da die Adhäsion des Wassers an der wenn auch noch so feinen Abflussröhre zu grosse Störungen bewirkte. Schliesslich blieb ich bei der folgenden Methode stehen: In den einen Hals einer dreifach tubulirten Flasche war ein kleines Gummigebläse, in den zweiten ein Quecksilbermanometer, in den dritten eine an einem Ende sehr lang und dünn ausgezogene Glasröhre eingesetzt, deren anderes Ende bis auf den Boden der mit Wasser gefüllten Flasche reichte. Die Spitze dieser sehr feinen Capillarröhre befand sich ca. 2 mm über einem Uhrgläschen, welches auf der einen Waagschale einen Teil des, die gehobene Flüssigkeitsmenge equilibrirenden Gewichtes bildete. Wurde durch das Gebläse die Luft im Inneren der Flasche comprimirt, so wurde aus dem engen Capillarrohr in ganz kleinen, 2—3 mg wiegenden Tropfen das Wasser aus der Flasche in das Uhrgläschen gepresst und zwar so lange, bis infolge der nun wachsenden Belastung die Platte sich von der Flüssigkeit trennte, worauf die Tropfcapillare schnell zur Seite geschoben und das ausgeflossene Quantum Wasser sofort gewogen wurde. Durch mehr oder minder starke, am Manometer ablesbare Compression der Luft konnte die Geschwindigkeit des Zutropfens beliebig regulirt und damit die Erschütterung auf das geringste Maass reducirt werden. Da die zur Untersuchung dienende Platte aus dem leicht angreifbaren Kupfer bestand, so beschränkte ich meine Versuche mit derselben auf Wasser, umso mehr, als ich damals eine andere Methode fand, welche diese Untersuchungen zweifelloser und exacter auszuführen gestattete.

Im ganzen führte ich 48 verschiedene Messungen aus,

die für jene Kupferplatte von 129,40 mm Durchmesser eine Maximalbelastung von 70,072 bis 70,747, im Mittel von 70,380 g ergaben — dabei ergaben 14 Messungen Werte zwischen 70,07 und 70,2, vier Messungen zwischen 70,6 und 70,75, die übrigen 30 Messungen also zwischen 70,3 und 70,5 — während die Temperatur 15—23° C., im Mittel 19° C. betrug. Daraus berechnet sich nach der oben angeführten Poisson'schen Formel

$$a^2 = 14,732.$$

Es wird auffallen, dass ich aus den so stark differirenden Gewichten und den sehr verschiedenen Temperaturen einfach das Mittel genommen habe. Es liess sich zwar im allgemeinen eine Steigerung der Gewichte, also eine Vergrösserung von  $a^2$  mit dem Sinken der Temperatur constatiren, doch war dieselbe eine viel zu unregelmässige, um sie rechnerisch berücksichtigen zu können. Das ist ja bei den Messungen mit Adhäsionsplatten das Störende, dass man die Temperaturbestimmung absolut nicht in der Hand hat. Es ist nicht möglich, der Flüssigkeit und der Platte eine andere Temperatur als die des Beobachtungsraumes zu geben, ohne in der Flüssigkeit Convectionsströme zu erzeugen, welche jede Messung illusorisch machen. Ausserdem würde es auch nichts nützen, die Temperatur des Flüssigkeitsinneren zu kennen, da durch die Verdunstung die Oberflächenschichten der Flüssigkeit, auf die es ja bei allen Capillarerscheinungen einzig und allein ankommt, sich abkühlen; die Versuchstemperatur ist also jedenfalls tiefer zu setzen als die wirklich beobachtete; wie weit, lässt sich bei der wechselnden Temperatur und Feuchtigkeit des Beobachtungszimmers gar nicht absehen. Der Umstand, dass allein die Oberflächenschichten in Frage kommen, erklärt auch, warum der wechselnde Zustand der Reinheit der Luft im Zimmer sich so bemerkbar macht. Wird während der Versuche in demselben Raum eine Flasche mit Aether oder Terpentin geöffnet, so machen sich diese Substanzen, kaum durch den Geruch wahrnehmbar, schon in einer merklichen Erniedrigung des Gewichtes fühlbar. Ein kleiner Versuch überzeugte mich von der ausserordentlichen Empfindlichkeit der Platte gegen solche Störungen. War die letztere noch etwas unterhalb ihrer kritischen Stellung, sodass vielleicht

noch 1—2 g an der Maximalbelastung fehlten, und öffnete man ungefähr einen Meter über der Platte eine Flasche mit Aether, sodass etwas Aetherdampf hinabsinken konnte, so riss im selben Moment, wo der Aetherdampf die Wasseroberfläche berührte, was man an einer ganz leichten Kräuselung derselben beobachten konnte, die Platte mit Heftigkeit ab, wie von einer unsichtbaren Kraft fortgeschleudert.

Solche durch nichts zu vermeidende Störungen — man müsste denn ausserordentlich complicirte Einrichtungen anwenden, wie sie mir nicht zu Gebote standen — lassen es begreiflich erscheinen, wenn ich die Genauigkeit der einzelnen Messungen ersetzte durch das Mittel aus einer grösseren Anzahl derselben.

Nach dem eben Gesagten wären nun die Aussichten, ein brauchbares Resultat zu erhalten, trotzdem sehr gering gewesen, wenn ich nicht auf Anregung von Helmholtz an jener ursprünglichen Methode eine Modification angebracht hätte, die sofort zwei wesentliche Vorteile vor jener bot.

Das Princip der im Folgenden nun geprüften und angewandten Methode ist dies: Bei der vorigen Versuchsanordnung wurde die Platte durch das Gegengewicht soweit in die Höhe gehoben, bis die Flüssigkeit unter der Platte sich einschnürte und nach der Mitte zusammenhing. Dabei wurde bei der Berechnung angenommen, dass der Winkel, welchen die Flüssigkeitsoberfläche mit der Platte bildete, gleich Null wäre, eine Annahme, die von vornherein ganz willkürlich und durch nichts zu beweisen war. Würde es nun gelingen, diesen Winkel bei der Maximalhöhe oder überhaupt bei einer beliebigen Höhe der Platte direct zu messen, so würde damit eine Modification der Methode gegeben sein, welche dieselbe von jeder hypothetischen zweifelhaften Annahme befreite. Diesen Winkel zu messen ist aber möglich, wenn er  $90^\circ$  beträgt, und zwar in folgender Weise: Die Oberfläche der gehobenen Flüssigkeitssäule ist eine Rotationsfläche von stetiger Krümmung. Dieselbe besitzt einen unendlich schmalen Ring, in dem die Oberfläche senkrecht zur horizontalen oder Niveauebene steht. Auf diesem kleinen Stück würde sie also wie ein senkrecht stehender Spiegel wirken und horizontal einfallendes Licht horizontal zurückwerfen. Lässt man die Platte

von ihrer Maximalhöhe tiefer und tiefer heruntersinken, so rückt jener schmale Ring immer höher hinauf, bis er schliesslich bei einer bestimmten Stellung der Platte gerade den Rand derselben berührt. Jetzt steht also die Oberfläche der Flüssigkeit an diesem Rande vertical oder, da die Platte vollkommen horizontal hängt, senkrecht zu dieser, d. h. der Winkel zwischen Flüssigkeitsoberfläche und Platte ist gleich  $90^\circ$ .

Beleuchtet man also die Platte und die gehobene Flüssigkeitssäule mit horizontal einfallendem Licht, und beobachtet durch ein ebenfalls horizontal gestelltes Fernrohr oder Mikroskop, bei welcher Belastung dies horizontal einfallende Licht gerade am Rande der Platte wieder horizontal in das Beobachtungsinstrument zurückgespiegelt wird, so hat man alle erforderlichen Grössen experimentell bestimmt, die nach der ursprünglichen Methode teilweise nur hypothetisch angenommen wurden. Eine ähnliche Methode, um bei Tropfen oder Luftblasen die Stelle der grössten Ausbauchung zu finden, wo auch die Oberfläche vertical steht, hat E. Sieg<sup>1)</sup> angewendet.

Neben einem derartigen, ungemein wichtigen theoretischen Vorteil hat diese Untersuchungsweise auch einen praktischen Vorzug vor der ursprünglichen. Während nämlich dort im kritischen Moment, in dem die Platte eben abreißen würde, die geringste Störung den ganzen Versuch vergeblich gemacht haben lässt, in dem sie eben die Platte vorzeitig zur Trennung von der Flüssigkeit veranlasst, kann bei unserer neuen Methode die Platte ruhig um ihre kritische Stellung hin und her oscilliren, da sie über oder unter derselben immer mit der Flüssigkeit in Berührung bleibt, man also beliebig lange durch Vergrösserung und Verkleinerung der Belastung den Plattenrand und jene spiegelnde Linie näher und näher zur Deckung bringen kann.

Die Formel zur Berechnung der Beobachtungsergebnisse können wir mit einigen Aenderungen aus Kirchhoff's Mechanik entnehmen.

Bedeutet  $p$  das Gewicht der gehobenen Flüssigkeit,  $\mu$  das specifische Gewicht derselben,  $z_0$  die Höhe der gehobenen Flüssigkeit,  $r$  den Radius der Adhäsionsplatte,  $\vartheta_0$  den Winkel

1) E. Sieg, Inauguraldissertation. Berlin 1887.

zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und der unteren Platten-  
ebene, und  $A_{12}$  eine Constante, die „mit der Grösse der Be-  
rührungsfläche multiplicirt das Potential der Capillarkräfte  
gibt“, so können wir die Kirchhoff'sche Formel schreiben:<sup>1)</sup>

$$0 = -p \cdot g + g \cdot \mu \cdot z_0 \pi \cdot r^2 + A_{12} \cdot 2\pi r \cdot \sin \vartheta_0.$$

Nun ist  $\vartheta_0$  in unserem Fall, wie ich nochmals betonen will,  
experimentell ermittelt, gleich  $90^\circ$  und  $A_{12}$  nach Kirchhoff  
(l. c. p. 150) gleich  $a^2 g \mu / 2$ , wo  $a^2$  die bekannte Capillarcon-  
stante bedeutet. Es wird also:

$$0 = -p \cdot g + g \mu z_0 \pi r^2 + \pi r a^2 g \mu.$$

Für die Höhe  $z_0$  giebt Kirchhoff<sup>2)</sup>

$$z_0 = \pm a \sqrt{2} \sin \frac{\vartheta}{2} \left\{ 1 - \frac{a}{3r \sqrt{2}} \cdot \frac{1 \pm \cos^3 \frac{\vartheta}{2}}{\sin^2 \frac{\vartheta}{2}} \right\}.$$

In unserem Fall wird dies:

$$\begin{aligned} z_0 &= -a \sqrt{2} \sqrt{\frac{1}{2}} \left\{ 1 - \frac{a}{3r \sqrt{2}} \cdot \frac{1 - \sqrt{\frac{1}{2}}}{\frac{1}{2}} \right\}, \\ &= -a \left\{ 1 - \frac{a}{3r \sqrt{2}} (1 - \sqrt{\frac{1}{2}}) \right\}. \end{aligned}$$

Setzen wir diesen Wert von  $z_0$  in unsere obige Gleichung  
ein, so resultirt:

$$\begin{aligned} 0 &= -p g - g \mu \pi r^2 \left\{ a - \frac{2 a^2}{3r \sqrt{2}} (1 - \sqrt{\frac{1}{2}}) \right\} + \pi r a^2 g \mu, \\ &= -p g - g \mu \pi r^2 \left\{ a - \frac{2 a^2}{3r \sqrt{2}} + \frac{a^2}{6} \right\} + \pi r a^2 g \mu, \\ &= -p g - g \mu \pi r^2 a + g \mu \pi r a^2 \left\{ \frac{2}{3 \sqrt{2}} - \frac{1}{6} + 1 \right\}, \\ &= -\frac{p}{\mu \pi r} - a r + a^2 \left\{ \frac{2 \sqrt{2} + 5}{6} \right\}. \end{aligned}$$

Hieraus lässt sich dann  $a$  bez.  $a^2$  leicht berechnen.

Zur praktischen Durchführung des eben erläuterten Prin-  
cipes wird folgende Versuchsanordnung gewählt.

1) G. Kirchhoff, Mechanik p. 147. Formel 23.

2) G. Kirchhoff, l. c. p. 159. Formel 24.

Als Adhäsionsplatte wurde, da sie für verschiedene Flüssigkeiten, auch Säuren, benutzt werden sollte, diesmal nicht die Kupferplatte genommen, sondern eine Glasscheibe, die von Schmidt & Hänsch in Berlin auf das sorgfältigste kreisrund geschliffen wurde und im übrigen vollkommen eben war. Auch hier wurde besonders darauf geachtet, daß der untere Rand haarscharf und ununterbrochen verlief. Kamen dennoch kleine Sprünge oder andere Beschädigungen in denselben, so wurde die Platte von neuem abgeschliffen. Dies zeigte sich zweimal im Verlauf der Versuche notwendig, wodurch der ursprüngliche Durchmesser von 129,40 auf 124,10 und 120,00 mm reduziert wurde. Mit der empfindlichen Waage, deren Mittelsäule sich diesmal beliebig heben und senken und in jeder Höhe feststellen liess, war die Platte wieder durch das oben beschriebene Gebänge verbunden. Auch hier wurde die Horizontalität mittels einer Dosenlibelle geprüft, deren Stellung ich wieder durch auf dem Glase angebrachte Marken genau central fixierte. Denn nur unter dieser Bedingung war die Beobachtung an mehreren Stellen der Platte, aus denen dann das Mittel zu nehmen war, überflüssig, und konnte man sich auf eine einzelne beschränken.

Das Gefäß, das die Flüssigkeiten aufnahm, war diesmal eine flache, circa 5 mm hohe Glasschale, um nicht zu viel Flüssigkeit jedesmal zu gebrauchen. Der störende Einfluss der Wände war auch hier durch hinreichend grosse Breiten dimensionen vermieden. Der Beobachtungsapparat setzte sich folgendermaassen zusammen. Beobachtet wurde durch ein mittels Libelle und Fusschrauben horizontal zu stellendes Mikroskop von circa 40 maliger Vergrößerung, an dessen Stativ seitlich ein in passenden Führungen nach allen Seiten beweglicher horizontaler Spalt angebracht war. Derselbe konnte in genau gleicher Höhe mit der Mitte des Objectives, also in gleicher Horizontalebene mit der Axe des Mikroskopes gebracht werden (Fig. 2). Dieser Spalt wurde von hinten durch eine kleine Gasflamme erleuchtet, deren hellster Teil sich auch wieder in gleicher Höhe mit dem Spalt und dem Objectiv befand. Diese Anordnung bedingte also, dass nur horizontales Licht ausgesandt und beobachtet werden konnte. Besondere Versuche überzeugten mich übrigens, dass, wenn

nur die Mikroskopaxe und der Spalt in gleicher Horizontalebene sich befanden, ich die Flamme ganz dicht an den Spalt bringen konnte, und nicht nötig hatte, wie Sieg (l. c.) es angiebt, dieselbe in verdunkeltem Zimmer in einigen Metern Entfernung durch Vermittelung communicirender Röhren in gleicher Höhe aufzustellen. Dadurch hatte ich den Vorteil, der grösseren Intensität und damit der Möglichkeit, im hellen Zimmer operiren zu können. Das Mikroskop wurde zur Beobachtung in die erforderliche Nähe zum Plattenrand gebracht und dasselbe, bez. die Beleuchtungsflamme so lange verschoben, bis der erleuchtete Spalt von der Flüssigkeitsoberfläche in das Mikroskop zurückgespiegelt wurde, und durch Be-

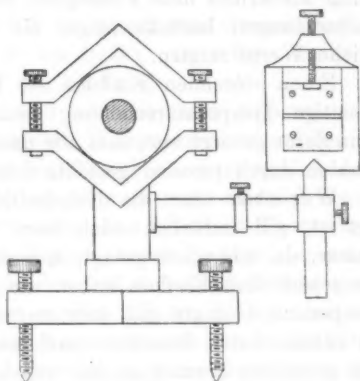


Fig. 2.

lastung der anderen Waagschale die Platte so weit gehoben oder gesenkt, dass das immer als feine scharfe Lichtlinie erscheinende Bild des Spaltes mit dem Rande der Platte zur Deckung gebracht wurde. Dabei war vorher durch Heben des Wagebalkens, der Platte oder des Mikroskopes alles so regulirt worden, dass diese kritische Stellung der Platte erfolgte, wenn der Zeiger der Waage auf dem Nullpunkt derselben stand. Zu bemerken ist noch, dass, da die Beleuchtung und Beobachtung nicht durch das unreine verzerrende Glas der Schale hindurch erfolgen konnte, die Platte so hoch über die letztere gehoben werden musste, dass ihr unterer Rand über den Rand der Schale hinüber sichtbar blieb.

Was die übrigen Vorsichtsmaassregeln betrifft, so will ich erwähnen, daß die Platte jedesmal, wenn sie längere Zeit an der Luft gelegen hatte, gründlich mit Salpetersäure, Aether, Alkohol und reinem Wasser behandelt wurde, um ihr jede Spur einer fettigen Verunreinigung, die ja am störendsten

wirkt, zu nehmen. Meistens wurde sie indes nach beendigten Versuchen in reinem Wasser abgespült und bis zur nächsten Messung in demselben belassen. Ausserdem wurde sie vor der Benutzung jedesmal 5—6 mal mit der zu untersuchenden Flüssigkeit abgespült und einige Zeit darin gelassen, ehe zu den definitiven Messungen geschritten wurde. Auch bei diesen wurde wiederholt neue Flüssigkeit benutzt, und nur die letzten Beobachtungen berücksichtigt, die längere Zeit unter sich gleiche Werte zeigten.

Einen störenden Einfluss der Beleuchtungsflamme durch einseitige Temperaturerhöhung konnte ich nicht constatiren, wenn dafür gesorgt war, dass alle unnötigen Licht- und Wärmestrahlen durch passend gestellte Schirme abgeblendet wurden.

Was oben über die Empfindlichkeit der Oberfläche gesagt ist, gilt natürlich auch hier, wenn auch nicht in dem Maasse, da, wie schon gesagt, momentane Störungen hier nicht den schädlichen Einfluss haben wie dort. Auch das über die Temperatur Gesagte gilt hier unverändert. Deshalb wurden die constantesten Resultate auch im Winter erhalten, wo in dem geheizten Zimmer an den verschiedenen Tagen eine gleichmässige Temperatur herzustellen war als im Sommer. Die Zimmertemperatur betrug dann immer 19—20° C.

Was schliesslich die Empfindlichkeit und die Fehlergrenzen der Methode anbetrifft, so sei folgendes erwähnt. Die Genauigkeit der Messungen hängt in erster Linie von der Empfindlichkeit der Waage und der Vergrösserung des Mikroskopes ab. Der letzteren werden aber durch die Anordnung der Versuche, welche eine bei starker Vergrösserung nötige grosse Annäherung an die Platte verbietet, sehr bald Grenzen gesetzt.

Die Durchführung der Rechnung lässt am einfachsten die Fehlergrenzen erkennen.

Ist z. B.  $r = 60$  mm und  $\mu = 1,000$ , so wird

$$\text{für } p = 46,5 \text{ g} \quad a^2 = 14,424$$

$$,, \quad p = 46,0 \text{ g} \quad a^2 = 14,137$$

Eine Differenz von 0,5 g bewirkt also eine Aenderung von  $a^2$  um 0,287, oder 1 Proc. im Gewicht ändert  $a^2$  um 1,8 Proc.

Ist ferner  $p = 46,0$  g und  $\mu = 1,000$ , so wird

$$\text{für } r = 60,0 \text{ mm} \quad a^2 = 14,137$$

$$,, \quad r = 61,0 \text{ mm} \quad a^2 = 13,377$$

Eine Differenz von 1 mm bewirkt also eine Aenderung von  $a^2$  um 0,760 oder 1 Proc. im Radius ändert  $a^2$  um 3,2 Proc.

Ist schliesslich  $p = 46,0$  g und  $r = 61,0$  mm, so wird

$$\text{für } \mu = 1,000 \quad a^2 = 13,377$$

$$,, \quad \mu = 0,998 \quad a^2 = 13,427$$

Eine Differenz von 0,002 im specifischen Gewicht bewirkt also eine Aenderung von  $a^2$  um 0,050, oder 1 Proc. im specifischen Gewicht ändert  $a^2$  um 1,9 Proc.

Nun konnte bei den von mir benutzten Apparaten bei einer Aenderung von 0,1 g (bei Wasser) noch eine eben bemerkbare Verschiebung der Lichtlinie beobachtet werden, oder, da das Gesamtübergewicht ca. 50 g betrug, dasselbe bis auf 0,2 Proc. genau gemessen werden. Das macht im Werte von  $a^2$  nur 0,36 Proc. aus. Der Radius konnte infolge der mikroskopischen Ablesung leicht bis auf 0,1 bis 0,05 mm genau abgelesen, bez. abgeschätzt werden. Diese Unsicherheit von 0,16 bis 0,08 Proc. macht im Werte von  $a^2$  ca. 0,5 bis 0,25 Proc. aus. Auf denselben Grad der Genauigkeit lässt sich endlich auch die Bestimmung des specifischen Gewichtes bringen, selbst wenn man, wie ich es that, dasselbe mit genauen Aräometern misst, vorausgesetzt, dass man keine der dabei nötigen Vorsichtsmaassregeln ausser acht lässt.

Die mit dem oben beschriebenen Apparat angestellten Versuche ergaben nun folgende Resultate.

#### I. Wasser.

Die meisten Versuche wurden auch hier mit Wasser angestellt. Es wurde sowohl reines destillirtes Wasser, als auch das Leitungswasser der Berliner Wasserleitung in Untersuchung gezogen, und zwischen beiden kein Unterschied gefunden, wenn man nur dafür sorgte, dass das nach längerer Ruhe in der Röhrenleitung stagnirende Wasser durch Ausströmenlassen entfernt wurde und nur ganz frisches Wasser zur Verwendung gelangte. Wenn dieses die Temperatur des Zimmers angenommen und damit alle bei der kühleren Temperatur absorbirten Gase entwichen waren, so stimmten seine Messungen

vollkommen mit den an reinem destillirten Wasser unter gleichen Bedingungen angestellten überein. Längeres Stehen an der Luft veränderte beide ziemlich stark, wenigstens die uns interessirende Oberfläche. So wurde z. B. an frischem Wasser gemessen  $p = 52,5$  g; nach eintägigem unveränderten Stehen war  $p = 50,0$  g; wurde nun umgerührt und die Platte frisch eingetaucht, so stieg  $p$  wieder auf 52,5. Ein andermal änderte sich  $p$  in drei Tagen von 53 auf weniger wie 50 g. Wurde dagegen die das Wasser enthaltende Flasche fest verkorkt und die Oberfläche vor jeder Messung erneuert, so konnte ich keine Aenderung der Capillarität constatiren. Ein Auskochen des Wassers, um die absorbirte Luft ganz zu entfernen, war vergeblich, da die Oberfläche viel zu schnell wieder Gase absorbirte.

Die Versuche mit Wasser wurden sehr häufig angestellt, auch bei den Messungen an anderen Substanzen, fast vor und nach jeder Beobachtungsreihe, um zu prüfen, ob die Platte auch nicht irgend welche Veränderungen während des Liegens oder während der Versuchsreihe erlitten habe, und dass sie wirklich vollständig rein sei.

Als Mittel aus diesen demnach sehr zahlreichen und niemals mehr als um 0,1 g vom Mittel differirenden Messungen erhielt ich

mit Platte	I	( $r = 64,70$ )	$p = 54,0$
„	„	II ( $r = 62,05$ )	$p = 50,4$
„	„	III ( $r = 60,00$ )	$p = 46,5$

daraus berechnet sich

$\alpha^2 = 14,539$
14,856
14,424
<hr/>
Im Mittel 14,606

## II. Alkohol.

Untersucht wurden 15 verschiedene Concentrationen reinen Alkohols, und zwar alle mit der Platte von 124,10 mm Durchmesser. In der folgenden Zusammenstellung der Messungen bedeutet die erste Angabe ( $\mu$ ) das specifische Gewicht der Mischung, die zweite (Proc.) den Procentgehalt derselben an absolutem Alkohol, die dritte ( $p$ ) das zum Erheben bis zur kritischen Stellung nötige Gewicht.

$\mu$	Proc.	$p$	Mittel
1,000	0	50,4, —,4	50,4
0,990	6	45,5, —,5	45,5
0,985	10	40,7, —,7	40,7
0,983	12	39,8, —,8	39,8
0,977	18	38,0, —,0, —,0, —,0	38,0
0,975	20	36,7, —,7	36,7
0,968	26	35,0, —,0	35,0
0,958	36	32,8, —,8	32,8
0,952	39	32,9, —,9, —,9, —,9	32,9
0,941	45	31,0, —,0	31,0
0,934	50	30,1, —,1	30,1
0,915	58	29,4, —,4	29,4
0,900	65	28,8, —,9, —,8, —,9, —,8	28,84
0,840	87	26,3, —,3	26,3
0,794	100	24,7, —,7, —,7, —,7	24,7

Die hieraus nach obiger Formel berechneten Werte von  $a^2$  sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

## Alkohol.

Spec. Gewicht $\mu$	Procent- gehalt	$a'$	Spec. Gewicht $\mu$	Procent- gehalt	$a^2$
1,000	0 %	14,856	0,952	39 %	7,308
0,990	6	12,508	0,941	46	6,673
0,985	10,5	10,244	0,934	50	6,399
0,983	12	9,859	0,915	59	6,363
0,977	18	9,141	0,900	65,5	6,330
0,975	20	8,592	0,840	88	6,057
0,968	27	7,622	0,794	100	5,983
0,958	35	7,150			

Bis auf den einen Wert, 7,308, der vielleicht durch irgend welche Zufälligkeiten fehlerhaft ist, nehmen alle Zahlen mit steigender Concentration regelmässig ab, zuerst schnell, dann immer langsamer werdend.

So z. B. erniedrigen die ersten 10 Proc. die Constante um 4,612, die zweiten nur um 1,652, die dritten schon nur um 1,157; die weiteren 20 Proc. ändern sie nur um 1,036, und schliesslich die letzten 50 Proc. gar nur um 0,416. Dieses schnelle Sinken zu Anfang erklärt auch, warum man sich hüten

muss, bei Bestimmung der Constanten des Wassers an der Platte noch Spuren des Alkohols, mit dem man dieselbe gereinigt hatte, zurückzulassen, und bei der Messung selbst auch nur alkoholische Dämpfe auf die Oberfläche gelangen zu lassen. Unser obiger kleiner Versuch mit Aetherdampf illustriert die Notwendigkeit dieser Vorsicht. Schliesslich möchte ich noch erwähnen, dass die Constanten der letzten Concentrationen vielleicht etwas niedriger zu setzen sind, da der absolute und auch der sehr concentrirte Alkohol begierig Wasser aus der Luft einzieht, wodurch seine Concentration natürlich, wenigstens an der Oberfläche — und auf diese kommt es ja an — verringert, die Constante als erhöht wird.

### III. Schwefelsäure.

Zur Messung kamen acht verschiedene Concentrationen von Schwefelsäure, hergestellt durch Verdünnen reiner, von Kahlbaum bezogener Säure mit Wasser. Selbstverständlich wurde nach der Bereitung der Mischung so lange gewartet, bis die durch das Mischen manchmal sehr gesteigerte Temperatur derselben und die des Zimmers sich ausgeglichen hatten. In der folgenden Tabelle stellen die Gewichtszahlen das Mittel aus den einzelnen höchstens um 0,1 g differirenden Messungen dar. Der Durchmesser der benutzten Platte war 120,0 mm.

#### Schwefelsäure.

Spec. Gewicht $\mu$	Procentgehalt	Gewicht $p$	$a^2$
1,000	0 %	46,5	14,424
1,040	6	47,0	13,677
1,060	8,8	47,2	13,306
1,089	12,5	48,1	13,107
1,139	19,2	49,3	12,622
1,177	24	49,3	11,865
1,303	40	52,8	11,157
1,843	100	55,75	6,426

Der Abfall der Werte von  $a^2$  ist hier viel weniger stark als beim Alkohol. Die aus ihnen construirte Curve mit den  $a^2$  als Ordinaten und den Concentrationen als Abscissen nähert sich mehr einer Geraden, während sie beim Alkohol stark parabolisch gekrümmt war.

Bemerken will ich noch, dass mir bei den Vorversuchen eine Sorte Schwefelsäure das merkwürdige Resultat ergeben hatte, dass die Werte von  $\alpha^2$  bis zu 9 Proc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sehr schnell abnahmen, bis 20 Proc. wieder zunahmen, und hierauf bis 100 Proc. langsam und regelmässig abnahmen. Diese Erscheinung zeigte sich nur bei der einen Sorte, und zwar derart, dass eine Erklärung derselben durch Beobachtungsfehler ausgeschlossen war; es ist mir indessen nicht gelungen, den wahren Grund dieser merkwürdigen Anomalie bez. die dieselbe hervorrufende Verunreinigung der Schwefelsäure aufzufinden.

#### IV. Kali- und Natronlauge.

Den Versuch, die Capillarconstanten dieser beiden Substanzen exact zu messen, musste ich bald aufgeben, da sie aus der Luft so schnell Kohlensäure absorbirten, dass es nicht möglich war, das Mikroskop auf die Lichtlinie einzustellen. Dieselbe verschob sich infolge der durch die Kohlensäureabsorption hervorgerufenen Veränderung der Oberflächenschicht so rasch, dass eine Messung unmöglich war. Die beiden folgenden Zahlen haben daher keinen Anspruch auf Genauigkeit.

##### Natron.

$$\mu = 1,110, \text{ Proc.} = 10, p = 45,5, \alpha^2 = 10,091.$$

##### Kali.

$$\mu = 1,103, \text{ Proc.} = 12, p = 45,0, \alpha^2 = 10,002.$$

Diese Zahlen, als richtig vorausgesetzt, liessen auf eine sehr starke und schnelle Abnahme der Capillaritätsconstanten schliessen.

#### V. Chlorecalcium.

Die Lösungen wurden hergestellt durch Auflösung von chemisch reinem, von Riedel-Berlin bezogenem Chlorcalcium in Wasser. Die Gewichtszahlen sind wieder Mittelwerte.

Spec. Gewicht $\mu$	Procentgehalt	Gewicht $p$	$\alpha^2$
1,135	16 %	55,0	13,807
1,166	19	55,0	13,130
1,236	26	57,0	12,588
1,460	concentrirt	59,2	9,886

Der Durchmesser der benutzten Platte betrug 124,1 mm.

Wie man sieht, ist die Abnahme, namentlich im Anfang, hier nicht so stark wie bei Alkohol und Schwefelsäure, sie ist im Gegensatz zu jenen sogar im Anfang schwächer als nachher. Geringe Mengen Salz haben also bei weitem nicht den Einfluss wie dieselben Quantitäten jener anderen Stoffe, wie dies ja auch sonst schon bekannt ist.

#### VI. Olivenöl.

An Olivenöl (dem reinsten, das zu beschaffen war) wurde nur eine Messung vorgenommen. Sie ergab mit der Kupferplatte von 129,4 mm Durchmesser und bei dem specifischen Gewicht von 0,915 das Gewicht  $p = 33,2$  und  $a^2 = 6,866$ .

Vergleichen wir nun die so gewonnenen Resultate mit den bisherigen, und zwar zunächst beim Wasser.

Wir hatten bei der Berechnung der auf die erste, ältere Methode gewonnenen Zahlen angenommen, dass der Randwinkel gleich  $0^\circ$  sei und gefunden, dass unter dieser Voraussetzung die gemessenen Werte einem  $a^2 = 14,732$  entsprechen. Nach der letzten Methode, bei der nun jener Winkel experimentell bestimmt wurde, die also die von jeder Hypothese freien wahren Zahlen ergiebt, haben wir  $a^2 = 14,606$  gefunden, also einen Wert, der so nahe mit jenem übereinstimmt, dass wir schliessen dürfen, die bei der ersten Methode gemachte Annahme ist in der That richtig, um so mehr, als auch die nach derselben älteren Methode, die ich zuerst angewandte, gewonnenen Resultate von Gay-Lussac und Buys Ballot, nämlich 14,40 bez. 14,45 ebenso mit den meinigen übereinstimmen. Als das Hauptergebnis der vorliegenden Arbeit dürfen wir also aussprechen: *der Randwinkel einer netzenden Flüssigkeit ist gleich  $0^\circ$  zu setzen*, in Uebereinstimmung mit der meistens bisher gemachten Annahme. Der dafür hier durch Vergleich der auf zwei verschiedene Methoden gemessenen Grössen gelieferte Beweis ist umsomehr gültig, als die sonstigen Bedingungen, Versuchsanordnungen etc. bei beiden Methoden genau dieselben waren, was bei einem Vergleich der durch Steighöhen und durch Tropfengrössen gefundenen Werte nicht ohne weiteres der Fall ist.

Vergleichen wir andererseits unsere Resultate mit den aus Steighöhen etc. abgeleiteten, so haben wir auch hier eine vollkommene Uebereinstimmung. Von älteren Beobachtungen sind zu erwähnen

die von Gay-Lussac <sup>1)</sup> ,	die $a^2 = 14,80$ ,
„ „ Frankenheim <sup>1)</sup> ,	„ $a^2 = 14,84$ ,
„ „ Brunner <sup>1)</sup> ,	„ $a^2 = 14,76$ ,
„ „ Volkmann <sup>2)</sup> ,	„ $a^2 = 14,90$ ,

alles für 20° C. berechnet, ergeben. Die neueren Beobachtungen von Quincke<sup>3)</sup> an Steigröhrn ergeben  $a^2 = 14,47$ , die von Magie<sup>4)</sup> als Mittel aus allerdings von 13,623 bis 15,226 schwankenden Werten  $a^2 = 14,453$ . Ungefähr denselben Wert findet Sieg<sup>5)</sup> an Tropfen und Blasen; Lenard<sup>6)</sup>, der fallende Tropfen beobachtete, wobei übrigens, was zu bemerken ist, ein Randwinkel gar nicht in Betracht kam, fand  $a^2 = 14,38$ , ganz neuerdings ergeben die Beobachtungen Goldstein's<sup>7)</sup> wieder an Steigröhrn  $a^2 = 14,738$ . Das Mittel aller dieser Werte ist 14,67, während meinen Beobachtungen ein Mittelwert von 14,669 entspricht, ein Wert, der also zufällig in absoluter Uebereinstimmung mit dem obigen sich befindet und darthut, dass in der That die Quincke'sche Annahme, die einen Wert von über 16 ergeben müsste, nicht richtig ist.

Der Vergleich der Messungen an anderen Substanzen giebt eine nicht ganz so nahe Uebereinstimmung. So finden Frankenheim und Sondhauss<sup>8)</sup> für 95 proc. Alkohol  $a^2 = 5,85$ , ich 6,00; für absoluten Alkohol giebt Quincke<sup>9)</sup>  $a^2 = 5,66$  und 5,80, Magie<sup>10)</sup> 5,599, ich finde 5,98. Bei Schwefelsäure ist  $a^2$  nach Frankenheim und Sondhauss<sup>11)</sup>

1) Magie, Wied. Ann. 25. p. 433. 1885.

2) P. Volkmann, Wied. Ann. 28. p. 135. 1886.

3) Magie, Wied. Ann. 25. p. 432. 1885.

4) l. c. p. 421.

5) E. Sieg, l. c.

6) P. Lenard, Wied. Ann. 30. p. 235. 1886.

7) E. Goldstein, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. p. 234. 1890.

8) A. Mousson, Physik 1. p. 282. 1879.

9) l. c. p. 283 u. 284.

10) Magie, l. c.

11) A. Mousson, l. c. p. 282.

gleich 8,10, nach Quincke<sup>1)</sup> 6,52, nach mir 6,43; bei Olivenöl nach Quincke<sup>2)</sup>  $a^3 = 7,16$ , nach Magie<sup>3)</sup> gleich 7,110, nach mir nur 6,87. Jedoch sind diese Zahlen nicht beweisend für die Unrichtigkeit des einen oder anderen Wertes, da bei Alkohol und Schwefelsäure die Concentrationen und Temperaturen nicht so übereinstimmen, und Olivenöl kein so chemisch genau definirter reiner Körper ist, dass man Messungen an verschiedenen Quantitäten Oel so ohne weiteres miteinander vergleichen könnte. Jedenfalls spricht aber auch hier der Umstand, dass die beobachteten Werte bald über, bald unter den früher aus Steighöhen abgeleiteten liegen, nicht zu Gunsten der Quincke'schen Annahme eines einigermaassen erheblichen Randwinkels.

---

1) A. Mousson, l. c. p. 284.

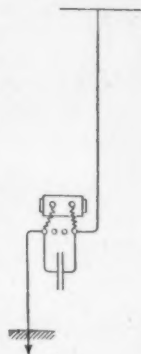
2) l. c. p. 283.

3) Magie, l. c.

(Eingegangen 17. Juli 1902.)

**13. Bemerkung zu einem Aufsatze  
des Hrn. Braun „Ueber die Erregung stehender  
elektrischer Drahtwellen durch Condensatoren“;  
von A. Slaby.**

In einer Abhandlung „Ueber die Erregung stehender elektrischer Drahtwellen durch Entladung von Condensatoren“<sup>1)</sup> nimmt Hr. Braun (p. 200) an, dass ich die Anordnung der sogenannten directen Schaltung (Anschluss des Senders unmittelbar an einen geschlossenen Condensatorkreis) von ihm entlehnt habe. Dies trifft nicht zu. Ich habe vielmehr mit dieser Schaltung, auf Grund einer Anregung meines damaligen Assistenten Hrn. Dr. Tietz<sup>2)</sup>, unter Verwendung einer mehrfachen Funkenstrecke nach nebenstehender Figur bereits im September 1898 gearbeitet. Die Grundbedingung für die erfolgreiche Wirkung dieser Schaltung, welche in der Abstimmung des geschlossenen Condensatorkreises auf den Senderdraht besteht, habe ich allerdings, ebenso wie Hr. Braun, erst später erkannt. Ein Prioritätsanspruch auf diese für die Funkentelegraphie wichtigste Entdeckung steht Hrn. Braun, soweit ich aus der Literatur ersehe, *nicht* zu. Die experimentellen Studien, welche mich zur Erkennung dieses ausschlaggebenden Zusammenhanges führten, habe ich in der Elektrotechnischen Zeitschrift<sup>3)</sup> veröffentlicht.



Charlottenburg, den 8. Juli 1902.

- 1) F. Braun, Ann. d. Phys. 8. p. 199. 1902.
- 2) M. Tietz, Elektrotechn. Zeitschr. 19. p. 564. 1898.
- 3) A. Slaby, Elektrotechn. Zeitschr. 23. p. 254. 1902.

(Eingegangen 9. Juli 1902.)

#### 14. *Berichtigung; von A. H. Bucherer.*

---

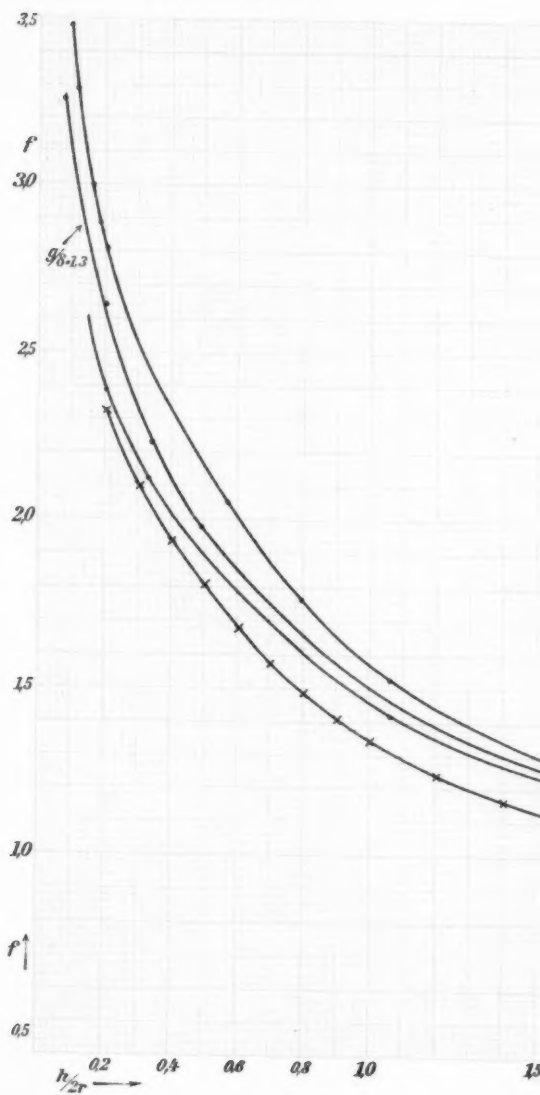
Auf p. 328, Band 8 ist zu Gleichung (5) hinzuzufügen:  
 $\text{div } \mathfrak{B} = 0$ . Es fällt somit Anm. 1 fort. An den weiteren  
Rechnungen wird hierdurch nichts geändert.

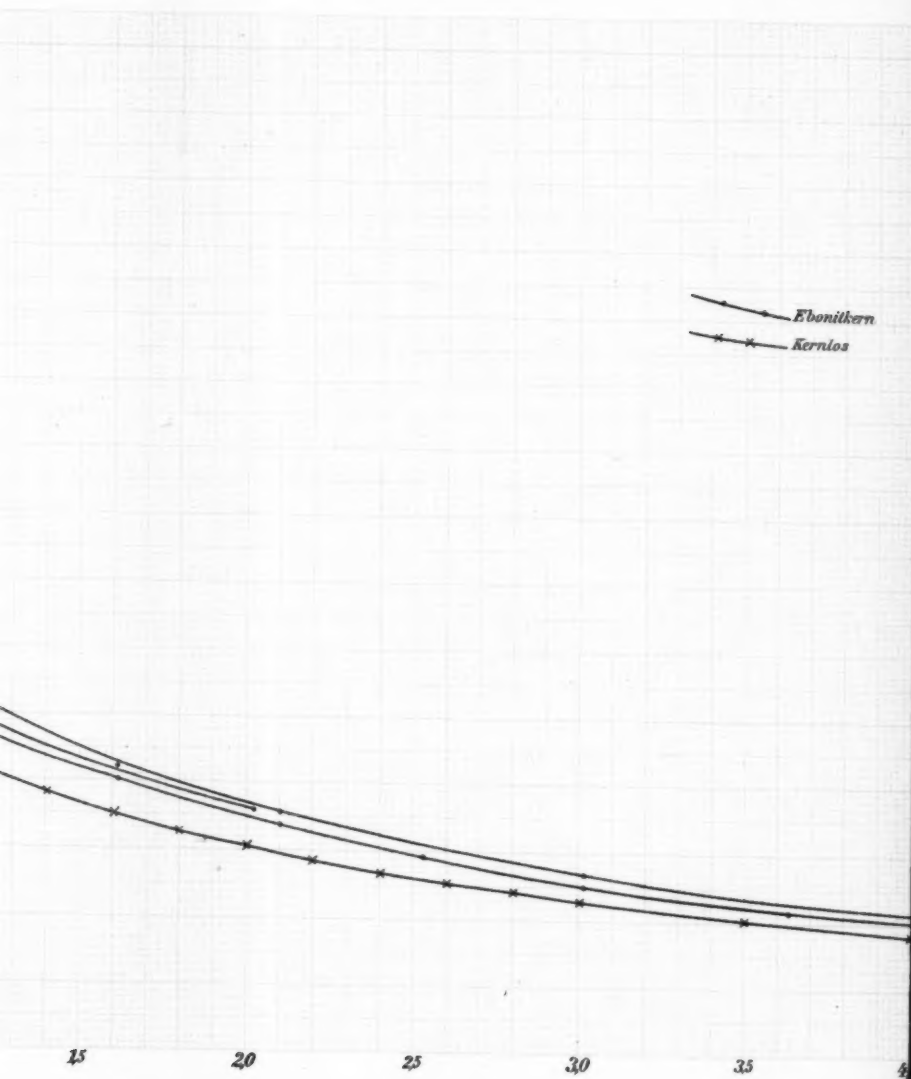
(Eingegangen 22. Juli 1902.)

---

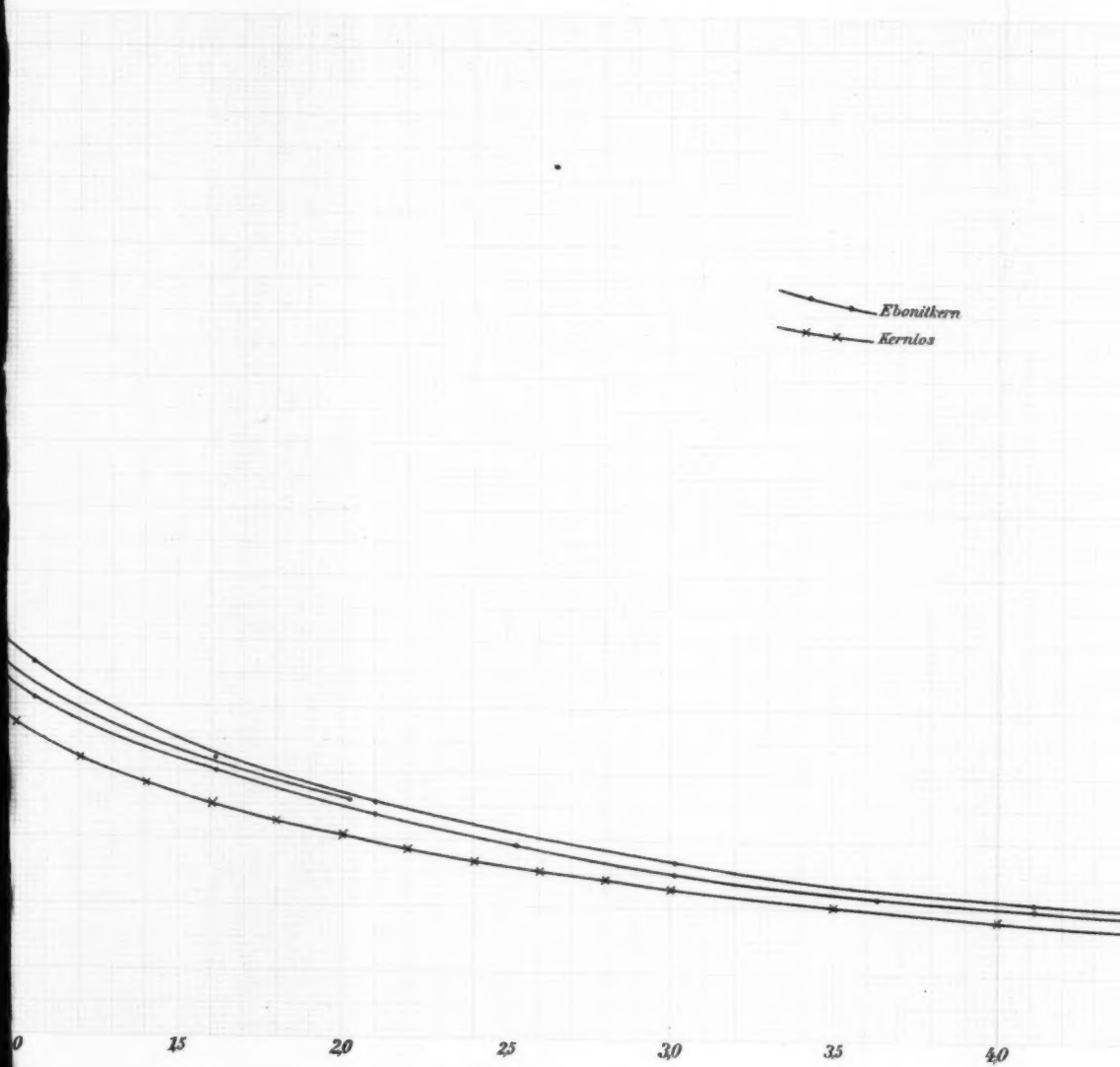
:  
n

2  
2





Drude.



Drude.

Tafel I

